

Thermodynamische Untersuchungen an  
den niedrigdimensionalen Spinsystemen  
 $\text{HP}-(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  und Azurit

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von  
Andreas Brühl  
aus Wissen

Frankfurt (2007)  
(D F 1)

vom Fachbereich Physik der

Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Wolf Aßmus

Gutachter: Prof. Dr. Michael Lang,  
Prof. Dr. Philipp Gegenwart (Universität Göttingen)

Datum der Disputation: 11.12.2007

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Definition der Messgrößen . . . . .	4
2.2	Thermodynamische Relationen . . . . .	5
2.3	Das Heisenberg-Modell . . . . .	7
2.4	Das isolierte AF $S=1/2$ -Dimer . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>10</b>
3.1	Kapazitive Dilatometrie . . . . .	10
3.2	AC-Kalorimetrie . . . . .	12
3.3	Sonstige Messmethoden . . . . .	15
<b>4</b>	<b>Die alternierende Spinkette HP-VOPO</b>	<b>16</b>
4.1	Einleitung . . . . .	16
4.2	Kristallstruktur . . . . .	19
4.3	Probenpräparation . . . . .	23
4.4	Größe der Austauschkonstanten . . . . .	25
4.5	Thermische Ausdehnung . . . . .	30
4.6	Ursache der Tieftemperaturanomalie . . . . .	36
4.7	Ein erweitertes Grüneisenmodell . . . . .	43
4.8	Anpassung von T-DMRG-Rechnungen an die Messdaten . . . . .	46
4.9	Feldmessungen und Tieftemperaturverhalten . . . . .	52
4.10	Ultraschallexperimente und Grüneisenparameter . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Das zweidimensionale Dimersystem <math>\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2</math></b>	<b>65</b>
5.1	Einleitung . . . . .	65
5.2	Thermische Ausdehnung . . . . .	71
5.3	Diskussion der Spin-Phonon-Wechselwirkung . . . . .	78
<b>6</b>	<b>Die Diamantkette Azurit</b>	<b>81</b>
6.1	Einleitung . . . . .	81
6.2	Spezifische Wärme und thermische Ausdehnung . . . . .	86
6.3	Verhalten am antiferromagnetischen Ordnungsübergang . . . . .	93
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>102</b>

<b>A Anisotrope thermische Ausdehnung</b>	<b>105</b>
---	------------

# 1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Tieftemperatureigenschaften dreier niedrigdimensionaler Spinsysteme. Bei all diesen Systemen führen ungepaarte Elektronen in den d-Schalen von Übergangsmetallionen dazu, dass sich ein von Null verschiedener Gesamtspin  $S$  und einhergehend ein magnetisches Moment ergibt. Außerdem handelt es sich durchweg um elektrische Isolatoren; die Spins sind lokalisiert, und die thermodynamischen Eigenschaften werden außer von den Spin- nur noch von den Gitterfreiheitsgraden bestimmt.

Dennoch zeigen diese Systeme ein interessantes Tieftemperaturverhalten, wofür in entscheidendem Maße ihre Niedrigdimensionalität verantwortlich ist. Dies bedeutet, dass in den Austauschwechselwirkungen zwischen benachbarten Spins entlang verschiedener Raumrichtungen Unterschiede von typischerweise einer Größenordnung oder mehr auftreten, was dazu führt, dass die Systeme in guter Näherung durch ein- oder zweidimensionale Netzwerke miteinander gekoppelter Spins beschrieben werden können.

In niedrigdimensionalen Spinsystemen tritt der Quantencharakter der Spins deutlicher zum Vorschein als im dreidimensionalen Fall. Wenn nämlich jeder Spin effektiv eine geringere Zahl an Nachbarn hat, kommt den Korrelationen zwischen einzelnen Spins eine höhere Bedeutung zu. Dies heißt aber andererseits auch, dass eine hinreichend genaue Vorhersage der physikalischen Eigenschaften eines bestimmten Modells oftmals nur mit ausgefeilten Methoden der statistischen Physik und unter hohem numerischen Rechenaufwand zu erreichen ist. Die Bedeutung der Quanteneffekte wird noch verstärkt, wenn der kleinstmögliche nicht verschwindende Wert  $S = 1/2$  für die Spins vorliegt, was bei allen drei hier betrachteten Systemen der Fall ist.

Aus experimenteller Sicht stehen Messungen zur thermischen Ausdehnung und zur spezifischen Wärme im Vordergrund, die innerhalb der Arbeitsgruppe Lang am Physikalischen Institut der Universität Frankfurt vorgenommen wurden. Die spezifische Wärme stellt die aus theoretischer Sicht direkter zugängliche Größe dar, da allein die Kenntnis des magnetischen Teilsystems, also aller Austauschwechselwirkungen zwischen den Spins, im Prinzip ausreicht, um den magnetischen Beitrag zur spezifischen Wärme vorherzusagen. In den magnetischen Beitrag zur thermischen Ausdehnung hingegen fließen außerdem noch das elastische Verhalten des Gitters und die sogenannten magnetischen Grüneisenparameter ein, die die Stärke der Kopplung des magnetischen Teilsystems ans Gitter be-

## 1 Einleitung

schreiben. Trotz dieser Problematik wird sich im Verlaufe dieser Arbeit zeigen, dass gerade die thermischen Ausdehnungsmessungen sehr wertvolle Information für das Verständnis eines niedrigdimensionalen Spinsystems liefern können. Denn bei allen hier behandelten Systemen sorgen sehr große magnetische Grüneisenparameter dafür, dass Anomalien magnetischen Ursprungs, die sich in der spezifischen Wärme manchmal kaum von dem von Gitterschwingungen herrührenden Hintergrund abheben, in der thermischen Ausdehnung deutlich hervortreten.

Nach einer kurzen theoretischen Einführung im nächsten Kapitel folgt in Kap. 3 eine Beschreibung der verwendeten Messapparaturen. Da die Konstruktion und Funktionsweise dieser Apparaturen schon sehr detailliert in Vorgängerarbeiten dargelegt wurde, kann auch dieses Kapitel recht knapp gehalten werden.

Der Inhalt von Kap. 4 stellt das zentrale Ergebnis dieser Arbeit dar. Hier wird die Hochdruckphase des Systems  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ , kurz HP-VOPO, behandelt, welche eine Realisierung einer alternierenden Spinkette darstellt. Obwohl das Tieftemperaturverhalten dieses und insbesondere des älteren, eng verwandten Systems AP-VOPO schon seit langer Zeit untersucht wird, konnte mit Hilfe der Ausdehnungsmessungen ein neuartiger Aspekt dieses eindimensionalen Spinsystems aufgedeckt werden, der sich auch auf andere alternierende Spinketten mit schwacher Alternierung übertragen lässt. Im Zuge dessen wurde eine verallgemeinerte Version der im nächsten Kapitel vorgestellten Grüneisenbeziehung für den Fall mehrerer Austauschkonstanten entwickelt. Es zeigt sich, dass die magnetischen Beiträge zur thermischen Ausdehnung und spezifischen Wärme dann nicht mehr proportional zueinander sind. Diese erweiterte Grüneisenbeziehung zusammen mit genauen, mit Methoden der Vielteilchenphysik berechneten Daten zu den benötigten thermodynamischen Größen ermöglichte eine sehr gute Beschreibung der thermischen Ausdehnung von HP-VOPO im gesamten gemessenen Temperaturbereich. Das angewendete Verfahren sollte im Prinzip auch auf andere niedrigdimensionale Spinsysteme übertragbar sein. Daher können Ausdehnungsmessungen wertvolle Zusatzinformation liefern, mit der sich Modelle für die Verknüpfung der Austauschwechselwirkungen im System überprüfen lassen bzw. sich die Größe der Austauschkonstanten bestimmen lässt, falls dies aus Messungen zur spezifischen Wärme oder magnetischen Suszeptibilität allein noch nicht möglich ist.

In den Kapiteln 5 und 6 werden die Systeme  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  und Azurit untersucht. Beide Systeme haben in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit auf dem Gebiet der niedrigdimensionalen Spinsysteme auf sich gezogen.  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  besteht aus Ebenen aus miteinander gekoppelten Dimeren und ist vor allem durch Magnetisierungsplateaus bei gewissen Bruchteilen der Sättigungsmagnetisierung bekannt, die durch spezielle Konfigurationen lokalisierter Tripletanregungen entstehen. Azurit ist ein Vertreter einer eindimensionalen Struktur mit dem Namen „Diamantkette“, wobei noch umstritten ist, ob es sich dabei um die magnetisch

frustrierte Variante einer solchen Kette handelt. In vielen Messgrößen treten interessante Eigenschaften auf, beispielsweise ein Doppelmaximum in der Suszeptibilität. Eine Zusammenfassung findet sich schließlich in Kap. 7.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Definition der Messgrößen

Zur Beschreibung der thermischen Ausdehnung lässt sich der Volumenausdehnungskoeffizient

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=0} \quad (2.1)$$

verwenden.  $V$  ist das Probenvolumen und  $T$  die Temperatur. Die Definition kann natürlich auch auf einen nicht verschwindenden Druck  $p$  erweitert werden. Dies ist für die hier vorgestellten Messungen jedoch nicht nötig, da die Auswirkungen des Drucks, der auf die Probe durch das Einspannen in die Apparatur ausgeübt wird, vernachlässigt werden können. Der lineare Ausdehnungskoeffizient ist als

$$\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_{p=0} \quad (2.2)$$

definiert, wobei  $L$  die Länge der Probe in Messrichtung ist.  $\alpha$  hängt im Allgemeinen von dieser Richtung ab. Sind  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  die linearen Ausdehnungskoeffizienten entlang dreier senkrecht aufeinander stehender Achsen, so gilt

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3. \quad (2.3)$$

Die Wärmekapazität  $C$  ist über die Wärmemenge  $\Delta Q$  definiert, die einem Körper zugeführt werden muss, um seine Temperatur um den kleinen Wert  $\Delta T$  zu erhöhen:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \quad (2.4)$$

Die auf ein Mol bezogene Wärmekapazität wird als spezifische Wärmekapazität (kurz: spezifische Wärme) bezeichnet.<sup>1</sup>

Die Definition 2.4 ist noch unvollständig, da angegeben werden muss, welche Größe bei der Temperaturänderung konstant gehalten wird. Im Experiment wird die spezifische Wärme  $C_p$  bei konstantem Druck gemessen, während sich aus theoretischen Erwägungen meist die spezifische Wärme  $C_V$  bei konstantem Volumen ergibt. Bei Festkörpern ist der Unterschied zwischen  $C_p$  und  $C_V$  klein und bei tiefen Temperaturen in der Regel vollkommen vernachlässigbar [Gopal66].

---

<sup>1</sup>Zur Unterscheidung von den elastischen Konstanten wird in dieser Arbeit auch für die spezifische Wärme das Formelzeichen  $C$  und nicht wie sonst manchmal üblich  $c$  benutzt.



Die magnetische Suszeptibilität ist gegeben durch

$$\chi = \frac{\Delta M}{\Delta H}, \quad (2.5)$$

wobei  $\Delta M$  die Änderung der Magnetisierung  $M$  der Probe bei einer Änderung der magnetischen Feldstärke  $H$  um den kleinen Wert  $\Delta H$  ist. Meist werden  $M$  und damit  $\chi$  auf ein Mol bezogen. Wenn nicht anders erwähnt, ist immer der Quotient an der Stelle  $H = 0$  gemeint. Abweichend von der ansonsten durchgehenden Verwendung von SI-Einheiten wird die Suszeptibilität hier — wie in der Literatur üblich — im CGS-System ( $\mu_0 = 1$ ) angegeben. Sie hat dann die Einheit  $\text{cm}^3/\text{mol} = \text{emu}/\text{mol}$ .

## 2.2 Thermodynamische Relationen

Die Wärmekapazität lässt sich aus der Entropie  $S = -(\partial F/\partial T)_V$  und damit letztlich aus der freien Energie  $F$  eines Systems ableiten:

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V. \quad (2.6)$$

Umgekehrt kann man aus einer gemessenen Wärmekapazität  $C_p$  wegen  $C_p \approx C_V$  die Entropie ermitteln,

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_V}{T'} dT', \quad (2.7)$$

wobei im Bereich zwischen  $T = 0$  und der tiefsten gemessenen Temperatur die Wärmekapazität aus einer Extrapolation gewonnen werden muss. Es wurde  $S(T=0) = 0$  gesetzt (Nernstsches Theorem).

Auch der Volumenausdehnungskoeffizient geht aus  $S$  bzw.  $F$  hervor:

$$\beta = \kappa_T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = -\kappa_T \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}, \quad (2.8)$$

mit der isothermen Kompressibilität  $\kappa_T = -1/V \cdot (\partial V/\partial p)_T$ . Während bei der Wärmekapazität nur nach der Temperatur abgeleitet wird, kommt bei der thermischen Ausdehnung auch eine Volumenableitung vor. Dies wirft die Frage auf, auf welche Weise das Volumen der Probe dabei geändert wird, das heißt durch Streckung bzw. Stauchung entlang welcher Richtungen. Entsprechend verallgemeinerte Gleichungen, aus denen insbesondere auch die verschiedenen linearen Ausdehnungskoeffizienten hervorgehen, finden sich im Anhang A. Gleichung 2.8 und die weiteren Beziehungen dieses Abschnitts bleiben aber selbst für anisotrope Kristalle gültig, wenn die Volumenableitungen unter hydrostatischen Druckbedingungen gebildet werden [Barron80].

## 2 Grundlagen

Meist lässt sich in guter Näherung die freie Energie als Summe von Beiträgen verschiedener Teilsysteme schreiben. Dabei kann es sich zum Beispiel um den Gitter- bzw. phononischen Beitrag, den elektronischen oder den magnetischen Beitrag handeln. Auch die Ableitungen der freien Energie wie die Entropie oder die Wärmekapazität lassen sich entsprechend in diese Anteile zerlegen. Bei den in dieser Arbeit behandelten Systemen sind nur der phononische und der magnetische Beitrag relevant. Für solche Systeme folgt aus Gleichung 2.8:

$$\beta = \underbrace{\kappa_T \left( \frac{\partial S^{\text{ph}}}{\partial V} \right)_T}_{\beta^{\text{ph}}} + \underbrace{\kappa_T \left( \frac{\partial S^{\text{mag}}}{\partial V} \right)_T}_{\beta^{\text{mag}}}. \quad (2.9)$$

Der phononische Beitrag zur thermischen Ausdehnung hat seine Ursache in der Anharmonizität des Gitterpotentials, also in der Abweichung des Kristallgitters vom idealisierten Modell gekoppelter harmonischer Oszillatoren. Dies führt zu einer Volumenabhängigkeit der Phononenfrequenzen  $\nu_i$  und damit auch von  $S^{\text{ph}}$ . Aus solchen Überlegungen lässt sich für Systeme, die allein durch einen phononischen Beitrag in der freien Energie beschrieben werden können, die Grüneisenbeziehung

$$\beta = \frac{\kappa_T}{V} \Gamma C_V \quad (2.10)$$

herleiten [Grüneisen12]. Sie stellt eine Verbindung zwischen der thermischen Ausdehnung, der Wärmekapazität und der Kompressibilität her. Der dimensionslose Grüneisenparameter  $\Gamma$  ist dabei durch den Mittelwert<sup>2</sup>

$$\Gamma = - \frac{\overline{d \ln \nu_i}}{d \ln V} \quad (2.11)$$

gegeben. Erfahrungsgemäß ist er von der Größenordnung 1 und hat nur eine schwache Temperaturabhängigkeit. Da auch  $\kappa_T$  kaum von der Temperatur abhängt, ergibt sich aus der Grüneisenbeziehung also eine ungefähre Proportionalität zwischen der thermischen Ausdehnung und der Wärmekapazität.

Kommen neben dem phononischen noch weitere Beiträge in der freien Energie vor, macht man üblicherweise einen Ansatz mit verschiedenen Grüneisenparametern, also für den Fall eines zusätzlichen magnetischen Beitrags:<sup>3</sup>

$$\beta = \frac{\kappa_T}{V} (\Gamma^{\text{ph}} C^{\text{ph}} + \Gamma^{\text{mag}} C^{\text{mag}}). \quad (2.12)$$

Der magnetische Grüneisenparameter beschreibt die Stärke der sogenannten magnetoelastischen oder Spin-Phonon-Wechselwirkung, also der Kopplung des magnetischen Teilsystems ans Kristallgitter. Auch für den Magnetismus lässt sich

---

<sup>2</sup>Es handelt sich um einen gewichteten Mittelwert, bei dem der Wichtungsfaktor davon abhängt, wie stark das jeweilige Phonon zur Wärmekapazität beiträgt [Barron80].

<sup>3</sup>Die Unterscheidung zwischen  $C_V$  und  $C_p$  wird von nun an fallengelassen.

die Gültigkeit einer Grüneisenbeziehung aus theoretischen Erwägungen begründen, mehr dazu in Abschnitt 4.7.

Während die möglichen magnetischen Beiträge zur Wärmekapazität in Gleichung 2.12 sehr verschiedenartig sein können, wird der phononische Anteil bei vielen Systemen in erstaunlich guter Näherung durch das Debye-Modell beschrieben, wenn man dessen Einfachheit bedenkt: Es geht von einem isotropen Festkörper aus, erweitert die eigentlich nur für Schallwellen mit kleiner Frequenz gültige lineare Dispersionsrelation auf den gesamten Frequenzbereich und schneidet das Phononenspektrum bei einer Grenzfrequenz  $\nu_D$  abrupt ab. Diese Grenzfrequenz bzw. die mit ihr verknüpfte Debye-Temperatur  $\theta_D = h\nu_D/k_B$  stellt den einzigen freien Modellparameter dar. Eine ausführliche Beschreibung des Modells und der exakte Ausdruck für die daraus resultierende spezifische Wärme finden sich etwa in [Gopal66]. Bei hohen Temperaturen geht demnach die spezifische Wärme in den konstanten Dulong-Petit-Wert  $3R$  ( $R$ : ideale Gaskonstante) über, während sie für tiefe Temperaturen einem  $T^3$ -Verlauf folgt:

$$C^{\text{ph}}(T) = \beta T^3 \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{12}{5} r R \pi^4 \theta_D^{-3}. \quad (2.13)$$

$r$  steht dabei für die Anzahl der Atome pro Formeleinheit. Im Rahmen des Debye-Modells ist der phononische Grüneisenparameter durch

$$\Gamma^{\text{ph}} = - \frac{d \ln \theta_D}{d \ln V} \quad (2.14)$$

gegeben.

## 2.3 Das Heisenberg-Modell

Zur Beschreibung der Austauschwechselwirkung zwischen lokalisierten Spins wird oft das Heisenberg-Modell verwendet. Der Hamiltonoperator dieses Modells lautet:

$$\mathcal{H} = \sum_{i < j} \mathcal{H}_{ij} \quad \text{mit} \quad \mathcal{H}_{ij} = J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (2.15)$$

Die  $\mathbf{S}_i$  sind die Spinoperatoren und die Austausch- oder Kopplungskonstante  $J_{ij}$  beschreibt die Stärke der Kopplung zwischen dem  $i$ -ten und dem  $j$ -ten Spin. Eine positive (antiferromagnetische) Austauschkonstante bevorzugt eine antiparallele, eine negative (ferromagnetische) Austauschkonstante eine parallele Ausrichtung der beiden Spins. Die Summe muss meist nur über die nächsten Nachbarn erstreckt werden, da die Stärke der Austauschwechselwirkung mit größer werdender Entfernung schnell abfällt.

Die quantenmechanischen Ursachen der Austauschwechselwirkung werden etwa in [Lueken99] erläutert. Wenn — wie in den in dieser Arbeit behandelten

Systemen — die spintragenden Ionen so weit voneinander entfernt sind, dass kein direkter Überlapp der entsprechenden Orbitale mehr auftritt, kann eine Austauschwechselwirkung nur durch den Mechanismus des Superaustauschs zustande kommen. Dabei wird die Entfernung durch ein „Hüpfen“ der Elektronen entlang gewisser Austauschpfade aus unmagnetischen Ionen überbrückt.

Das Heisenberg-Modell weist keinerlei räumliche Vorzugsrichtung auf. Typische Korrekturen zur Erfassung gewisser, experimentell beobachteter Anisotropien sind zum einen der Übergang zu anisotropen Austauschkonstanten ( $\mathcal{H}_{ij} = J_{ij}^x S_i^x S_j^x + J_{ij}^y S_i^y S_j^y + J_{ij}^z S_i^z S_j^z$ ) und zum anderen die Einführung einer Dzyaloshinski-Moriya-Wechselwirkung, das heißt eines zusätzlichen Terms  $\mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$  in  $\mathcal{H}_{ij}$ .

## 2.4 Das isolierte AF $S=1/2$ -Dimer

Gerade weil in den folgenden Kapiteln wiederholt darauf Bezug genommen wird, soll als einführendes Beispiel ein sehr einfaches niedrigdimensionales Spinsystem angesprochen werden, nämlich das isolierte AF  $S=1/2$ -Dimer. Damit sind zwei  $S=1/2$ -Spins gemeint, die durch eine Heisenberg-Wechselwirkung mit antiferromagnetischer (AF) Austauschkonstante  $J > 0$  miteinander gekoppelt sind und ansonsten in keinerlei Wechselwirkung mit ihrer Umgebung stehen. Bei diesem „nulldimensionalen“ System lassen sich für die Eigenzustände und alle thermodynamischen Größen einfache Ausdrücke angeben, was für kompliziertere Systeme in der Regel nicht mehr der Fall ist.

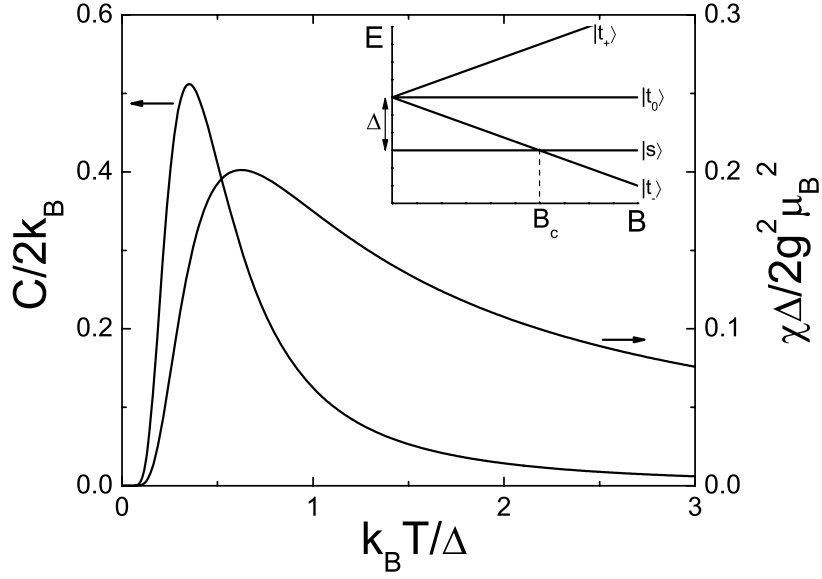
In Abwesenheit eines Magnetfeldes ist der Grundzustand des isolierten Dimers durch das Singulett  $|s\rangle = 1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$  mit antiparallelen Spins und Gesamtspin  $S = 0$  gegeben. Die entarteten Triplettzustände  $|t_+\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$ ,  $|t_-\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$  und  $|t_0\rangle = 1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$  mit  $S = 1$  sind vom Singulett durch eine Energielücke  $\Delta = J$  getrennt. Im Magnetfeld wird die Entartung des Triplets aufgehoben und der untere Triplettast nähert sich dem Grundzustand (siehe Nebenbild in Abb. 2.1). Bei einer kritischen Feldstärke von  $B_c = \Delta/g\mu_B$  ( $g$ : Landé-Faktor in Feldrichtung,  $\mu_B$ : Bohrsches Magneton) schneiden sich die Niveaus, und bei höheren Feldern ist der Grundzustand statt durch das unmagnetische Singulett durch den Triplettzustand mit magnetischem Moment in Feldrichtung gegeben.

Aus den Energieniveaus lässt sich über die Zustandssumme die freie Energie pro Dimer ableiten:

$$F = -k_B T \ln \left( 1 + e^{-\Delta/k_B T} \left( 1 + 2 \cosh \frac{g\mu_B B}{k_B T} \right) \right). \quad (2.16)$$

Daraus ergeben sich bei  $B = 0$  eine Suszeptibilität bzw. eine spezifische Wärme pro Dimer von

$$\chi(T) = \frac{2g^2\mu_B^2}{k_B T} \frac{1}{3 + e^{\Delta/k_B T}} \quad (2.17)$$



**Abbildung 2.1:** Magnetische Suszeptibilität (rechts) und spezifische Wärme (links) eines isolierten AF  $S=1/2$ -Dimers mit Energielücke  $\Delta$  bei  $B = 0$  als Funktion der normierten Temperatur. Nebenbild: Energieniveaus des isolierten AF  $S=1/2$ -Dimers in Abhängigkeit vom Magnetfeld.

(Bleaney-Bowers-Gleichung) und

$$C(T) = \frac{3\Delta^2}{k_B T^2} \frac{e^{\Delta/k_B T}}{(3 + e^{\Delta/k_B T})^2}. \quad (2.18)$$

Beide Größen sind in Abb. 2.1 aufgetragen. Ein qualitatives Verhalten dieser Art ist auch für viele andere niedrigdimensionale Spinsysteme mit einer Energielücke im magnetischen Anregungsspektrum typisch: Für  $T \rightarrow \infty$  fällt  $\chi(T)$  mit  $1/T$  ab (Curie-Gesetz),  $C(T)$  mit  $1/T^2$ . Mit fallender Temperatur durchlaufen beide Größen ein breites Maximum und fallen für  $T \rightarrow 0$  aufgrund der Energielücke exponentiell auf Null ab.

## 3 Experimentelle Methoden

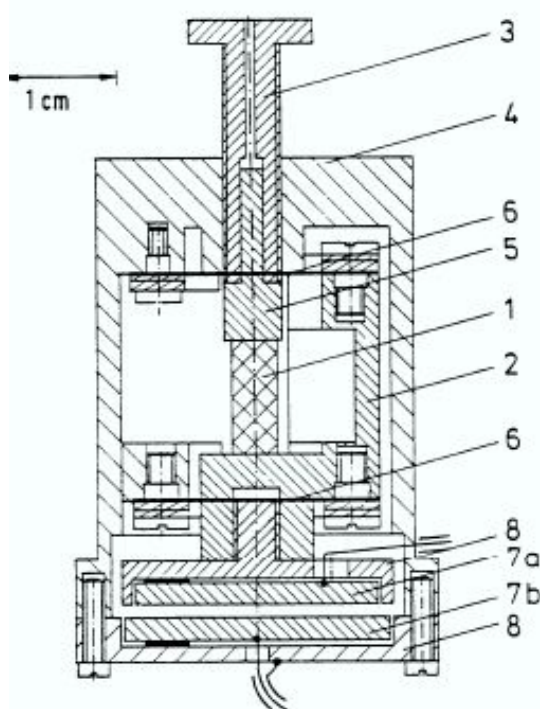
### 3.1 Kapazitive Dilatometrie

Die Methode der kapazitiven Dilatometrie geht auf White zurück [White61]. Die Längenänderung einer Probe verursacht eine Änderung im Abstand zwischen den beiden Platten eines Kondensators, welche über eine Kapazitätsmessung sehr genau bestimmt werden kann. Die Messzelle (Abb. 3.1) der Apparatur, mit der die in dieser Arbeit vorgestellten thermischen Ausdehnungsdaten aufgenommen wurden, basiert auf einem Konstruktionsprinzip von Pott und Schefzyk [Pott83]. Mehr ins Detail gehende Beschreibungen der Apparatur sind in einer Reihe von Dissertationen und Diplomarbeiten zu finden, siehe [Müller01] und die darin gegebenen Referenzen.

Die Messzelle besteht aus einem beweglichen inneren Teil und einem starren Zellrahmen. An Ersterem ist die obere, an Letzterem die untere Kondensatorplatte elektrisch isoliert befestigt. Die Probe wird über eine Einstellschraube und einen Stempel zwischen den beweglichen und den starren Teil eingespannt. Die Zelle befindet sich in einem Becher, der mit Heizdraht umwickelt ist und so gegenüber der Temperatur des Heliumbades erwärmt werden kann. Die Bechertemperatur wird über  $^3\text{He}$ -Austauschgas auf die Zelle übertragen. Da diese fast vollständig aus hochreinem Kupfer besteht, findet ein guter Temperatúrausgleich in dem aus Zelle und Probe gebildeten System statt.

Dehnt sich, bei Erwärmung oder Abkühlung, die Probe beispielsweise stärker aus als die Messzelle, so verringert sich der Abstand der beiden Kondensatorplatten und die Kapazität erhöht sich. Der „Zelleffekt“ muss also immer mitberücksichtigt werden; er wird durch die Messung einer Eichprobe, z. B. aus hochreinem Kupfer oder Silber, mit einer aus der Literatur bekannten thermischen Ausdehnung bestimmt. Für die Thermometrie wird je nach Temperaturbereich ein Germanium- ( $T < 30\text{ K}$ ) oder ein Platinthermometer eingesetzt. Für Messungen im Magnetfeld steht auch ein Thermometerpaar in der kompensierten Zone des Magneten zur Verfügung.

Der Zusammenhang zwischen dem Plattenabstand  $d$  und der Kapazität  $C$  ist im Wesentlichen schon durch die Formel für den idealisierten Plattenkondensator (ohne Randeffekte) gegeben,  $C = \varepsilon_0 A/d$  ( $A$ : Fläche der Platten). Notwendige kleinere Korrekturen sind in [Pott83] aufgelistet. Daraus ergibt sich zwischen Kapazitäts- und Längenauflösung ein Zusammenhang  $\Delta d \propto d^2 \Delta C$ . Für eine gute Längenauflösung ist also ein kleiner Plattenabstand erforderlich, ein typi-



**Abbildung 3.1:** Konstruktionszeichnung der Messzelle für die kapazitive Dilatometrie, entnommen aus [Lang91]. Bestandteile: Probe (1), beweglicher Innenteil (2), Einstellschraube (3), unbeweglicher Zellrahmen (4), Stempel (5), Blattfedern (6), obere und untere Kondensatorplatte (7a, 7b), Schutzringe um die Kondensatorplatten (8).

scher Wert ist  $d = 100 \mu\text{m}$ . Um bei einem so geringen Abstand Fehlerquellen zu vermeiden, müssen die Platten sehr eben geschliffen worden sein und eine hohe Planparallelität aufweisen.

Die Kapazität  $C$  wird mittels einer Thomson-Brückenschaltung gemessen. Dabei wird mittels Lock-In-Technik (Messfrequenz circa 1 kHz) eine Abgleichspannung bestimmt, die genau dann verschwindet, wenn  $C$  und eine externe Kapazität, die auf einen zu  $C$  nahezu identischen Wert voreingestellt wurde, übereinstimmen. Wichtig in diesem Zusammenhang ist, dass nur die Kapazität zwischen den beiden Kondensatorplatten einfließt und nicht diejenigen, die in den Zuleitungen oder zwischen den Platten und den abschirmenden Schutzringen auftreten. Aus der über die Kapazitätsmessung ermittelten Längenänderung der Probe als Funktion der Temperatur wird schließlich durch eine numerische Ableitung der lineare Ausdehnungskoeffizient  $\alpha(T)$  bestimmt, vgl. die Definition 2.2.

Bei tiefen Temperaturen ist die Genauigkeit der Kapazitätsbestimmung der begrenzende Faktor; man erreicht hier Längenaufösungen von etwa  $1/100 \text{ \AA}$ ! Die thermische Relaxationszeit im System aus Probe, Zelle, umgebendem Becher und Austauschgas ist hier klein genug, so dass man mit Hilfe eines PID-Reglers eine Messung mit konstanter Heiz- oder Kühlrate durchführen kann. Für höhere Temperaturen oberhalb von etwa 30 K ist dies nicht mehr möglich, die Relaxationszeit wird dann zu groß. Hier wird stattdessen die Heizleistung am Becher

### 3 Experimentelle Methoden

ohne Regelung auf eine Weise hochgefahren, die erfahrungsgemäß zu einem ungefähr linearen Temperaturanstieg führt. Die Messgenauigkeit — bestimmt durch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei verschiedenen Messläufen — ist in der Regel nicht mehr so gut wie bei tiefen Temperaturen. Die Ursache liegt vermutlich in dem mangelnden Temperatúrausgleich, insbesondere bei schlecht wärmeleitenden Proben. Typische Heiz- bzw. Kühlraten liegen bei beiden genannten Messmethoden zwischen 1 und 4 K/h.

Der zugängliche Temperaturbereich erstreckt sich im Prinzip von 1,5 K (Pumpen am Heliumbad) bis über 300 K. In einem weiten, bei 205 K einsetzenden Bereich treten allerdings bei jeder Messung zellbedingte Anomalien auf, die hier eine zuverlässige Bestimmung der thermischen Ausdehnung unmöglich machen. Sie werden vermutlich dadurch verursacht, dass sich trotz einer schützenden Goldschicht im Laufe der Zeit Kupferoxid (CuO) an den Bestandteilen der Messzelle gebildet hat. Von CuO ist ein anomales Verhalten in dem besagten Temperaturbereich aufgrund von magnetischen Ordnungsphänomenen bekannt [Loram89]. Da der interessante Temperaturbereich (mit *probenbedingten* Anomalien) bei den in unserer Arbeitsgruppe untersuchten Systemen fast durchweg bei deutlich tieferen Temperaturen liegt, wurde die Behebung dieses Problems, welche unter Umständen nur mit einer neuen Messzelle möglich wäre, bisher nicht in Angriff genommen. Daher sind in dieser Arbeit durchgängig nur Daten bis maximal 200 K gezeigt. In diesem Bereich konnten im Rahmen von Kontrollmessungen an Standardproben bislang immer die Literaturergebnisse gut reproduziert werden.

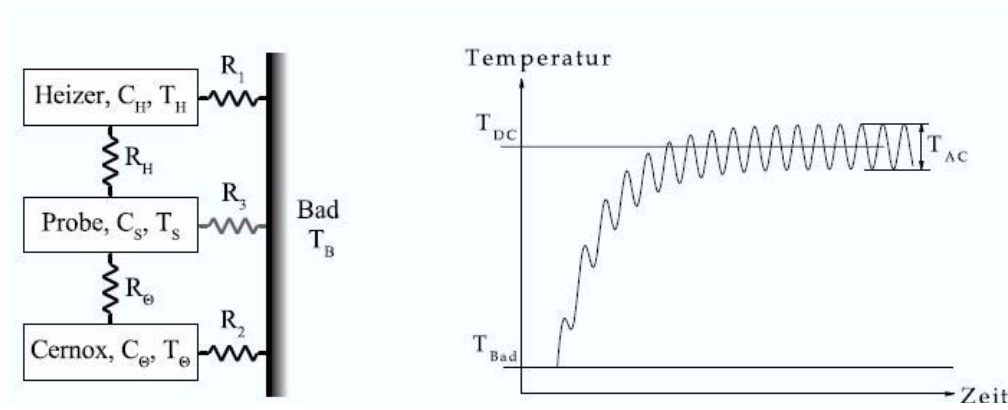
Mit einem supraleitenden Magneten können Magnetfelder bis zu 10 T erzeugt werden. Die Feldrichtung stimmt dabei immer mit der Richtung überein, entlang der die Längenausdehnung gemessen wird. Es sind auch Magnetostruktionsmessungen möglich, bei denen die Temperatur konstant gehalten und die Längenänderung bei veränderlichem Magnetfeld untersucht wird [Modler92].

## 3.2 AC-Kalorimetrie

Die Technik der AC-Kalorimetrie wurde von Sullivan und Seidel [Sullivan68] entwickelt. Detaillierte Beschreibungen der hier verwendeten Apparatur sind in [Köppen98, Müller01, Magerkurth05] gegeben. Hier soll kurz das Messprinzip erläutert werden.

Eine Probe befindet sich zwischen einem Heizer und einem Thermometer, siehe Abb. 3.2 links. Im Idealfall sind die Wärmewiderstände zwischen diesen drei Bestandteilen vernachlässigbar; sie haben dann zu jedem Moment dieselbe Temperatur. Um diesem Fall möglichst nahe zu kommen, werden die Flächen, mit denen die Probe Heizer und Thermometer berührt, nach Möglichkeit vorher glatt geschliffen. Die Aufbringung von winzigen Mengen Hochvakuumfett (Apiezon N) auf die Kontaktflächen führt zu einer weiteren Erhöhung der Wärmeleitung. Der





**Abbildung 3.2:** Zum Messprinzip der AC-Kalorimetrie. Links: Schematisierter Messaufbau aus Heizer, Probe und Thermometer (Cernox), die  $R_i$  stehen für (erwünschte oder unerwünschte) Wärmewiderstände; rechts: Temperaturverlauf am Thermometer nach Einschalten der sinusförmigen Heizspannung (entnommen aus [Magerkurth05]).

thermische Kontakt zur Umgebung, hier als „Bad“ bezeichnet, wird hingegen bewusst klein gehalten. In unserem Aufbau liegt er vor allem in Form der elektrischen Zuleitungen von Heizer und Thermometer vor, da sich der Aufbau während der Messung in einem Hochvakuum von etwa  $10^{-7}$  mbar befindet.

Gibt man nun auf den Heizwiderstand  $R$  eine sinusförmige Spannung  $U(t) = U_0 \sin(\frac{\omega}{2}t)$ , so fällt dort eine Heizleistung  $P(t) = P_0 \sin^2(\frac{\omega}{2}t)$  mit  $P_0 = U_0^2/R$  ab. Dies entspricht einer Oszillation mit verdoppelter Frequenz  $\omega$  um die mittlere Heizleistung  $\langle P \rangle = P_0/2$ . Die am Thermometer gemessene Temperatur nimmt dann den auf der rechten Seite von Abb. 3.2 skizzierten Verlauf. Nach einer Erwärmungsphase oszilliert sie sinusförmig mit Amplitude  $T_{AC}$  um einen Mittelwert  $T_{DC}$ . Während  $T_{DC}$  von  $P_0$ , der Badtemperatur und den Wärmewiderständen zum Bad bestimmt wird, enthält  $T_{AC}$  die Information über die Wärmekapazität  $C$  des aus Heizer, Probe und Thermometer gebildeten Systems:

$$T_{AC} = \frac{P_0}{2\omega C}. \quad (3.1)$$

Der Widerstand des Thermometers wird mit einer 4-Punkt-Schaltung ausgelesen. Die Messfrequenz beträgt dabei  $\Omega = 717$  Hz. Man erhält als Ausgangssignal eines ersten Lock-In-Verstärkers eine zum momentanen Widerstand proportionale Spannung. Dies ist möglich, weil  $\omega$  typischerweise von der Größenordnung 1 Hz ist und wegen  $\omega \ll \Omega$  die Zeitkonstante des Lock-In-Verstärkers entsprechend klein gewählt werden kann. Von dem Signal wird sodann elektronisch der Gleichspannungsanteil abgezogen. Der Wechselspannungsanteil dient als Eingangssignal für einen zweiten Lock-In-Verstärker, der auf der Frequenz  $\omega$  arbeitet. Man erhält so die Amplitude der Widerstandsoszillation, aus der mit Hilfe der Thermometer-

### 3 Experimentelle Methoden

kennlinie  $T_{AC}$  und letztlich  $C$  berechnet werden kann. Von  $C$  muss nun noch die sogenannte Addenda, die Summe der Wärmekapazitäten von Heizer und Thermometer, abgezogen werden, um die Wärmekapazität  $C_S$  der Probe zu erhalten. Die Addenda wird in einem separaten Experiment ermittelt, entweder ganz ohne Probe oder mit einer Probe bekannter Wärmekapazität. Aus der Wärmekapazität  $C_S$ , der vorher bestimmten Masse der Probe und dem Molgewicht des Systems ergibt sich schließlich die spezifische Wärme.

Für die Gültigkeit von Gleichung 3.1 sind zwei Bedingungen entscheidend:

1.  $\omega \ll 1/\tau_{\text{int}}$ , mit  $\tau_{\text{int}}$ : thermische Relaxationszeit in dem aus Heizer, Probe und Thermometer gebildeten System,
2.  $\omega \gg 1/\tau_{\text{ext}}$ , mit  $\tau_{\text{ext}}$ : Relaxationszeit für den Temperatúrausgleich mit dem Bad.

Daher muss auf der rechten Seite der Gleichung eine frequenzabhängige Korrekturfunktion  $F(\omega)$  eingefügt werden [Sullivan68, Eichler79]. Sie hat die Form einer Bandpass-Übertragungsfunktion und besitzt im Idealfall  $\tau_{\text{int}} \ll \tau_{\text{ext}}$  ein breites Maximum („Plateau“) mit  $F(\omega) = 1$ . Um eine geeignete Arbeitsfrequenz in der Mitte des Plateaus auswählen zu können, muss vor der eigentlichen Messung ein Frequenzgang aufgenommen werden, bei dem die Größe  $\omega T_{AC}$  bei festem  $P_0$  als Funktion der Frequenz aufgetragen wird. Dies muss bei einer Reihe von Temperaturen geschehen, da mit steigender Temperatur die Relaxationszeiten anwachsen und die optimale Arbeitsfrequenz entsprechend sinkt.

Schlecht wärmeleitende Proben, zum Schleifen zu empfindliche Proben sowie hohe Temperaturen können dazu führen, dass  $\tau_{\text{int}} \ll \tau_{\text{ext}}$  nicht mehr gültig ist. In diesem Fall ist  $F(\omega)$  selbst im Maximum des Frequenzgangs kleiner als Eins und die Anwendung von Gleichung 3.1 führt zu einer systematischen Überschätzung der spezifischen Wärme. Eine ausführliche Fehlerdiskussion ist in [Magerkurth05] zu finden. Unter günstigen Bedingungen tritt ein deutlich erkennbares Plateau im Frequenzgang auf und der maximale Fehler beträgt typischerweise 5 %. Die Präzision (Wiederholgenauigkeit) ist deutlich besser, sie liegt im Promillebereich. Dies ist etwa bei der Analyse von Phasenübergängen von Vorteil, wo nur ein kleiner Temperaturbereich mit ungefähr konstantem relativen Messfehler betrachtet werden muss.

Ein neben der hohen Präzision weiterer Vorzug der AC-Kalorimetrie ist ihre Eignung für Proben sehr kleiner Masse, was an der Antiproportionalität zwischen der Messgröße  $T_{AC}$  und der Wärmekapazität  $C$  in Gleichung 3.1 liegt. Dementsprechend ist auch der Aufbau dimensioniert: Die Auflagefläche für die Probe auf dem Thermometer ist nur etwa  $1 \text{ mm}^2$  groß. Dieser Vorzug ist bei den hier gezeigten Messungen an anorganischen Systemen, von denen hinreichend große Einkristalle verfügbar waren, nicht zum Tragen gekommen. Es wurden allerdings mit dieser Apparatur schon erfolgreich hoch auflösende Messungen an sehr klein

gewachsenen organischen Einkristallen mit einer Masse von einem Zehntel Milligramm oder weniger durchgeführt, siehe etwa [Tsui07].

### 3.3 Sonstige Messmethoden

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Analyse von Messungen zur thermischen Ausdehnung und spezifischen Wärme. Komplementär werden — neben Literaturergebnissen — auch noch andere Messungen aus unserer Arbeitsgruppe präsentiert. Da diese nicht von mir selbst durchgeführt wurden, sollen die entsprechenden Apparaturen nur sehr kurz angesprochen werden.

Mit einem Ultraschallaufbau [Wolf01a] kann die Schallgeschwindigkeit  $v$  durch eine Probe über die Puls-Echo-Methode in einem Temperaturbereich von 1,3 K bis Zimmertemperatur gemessen werden. Der Absolutwert  $v_0$  lässt sich auf etwa 1 % genau bestimmen, die relative Änderung  $\Delta v/v_0$  jedoch mit viel höherer Auflösung ( $\approx 1$  ppm). Gleichzeitig wird auch die Dämpfung des Schalls mitgemessen. Die Messfrequenz ist in einem Bereich zwischen 5 und 500 MHz wählbar. Anstatt als Funktion der Temperatur können diese Messungen auch als Funktion des Magnetfeldes durchgeführt werden, z. B. in einem gepulsten Magnetfeld mit einem Maximalwert von 58 T und einer typischen Pulsdauer von 25 ms. Aus der Messung der Geschwindigkeit einer bestimmten Schallmode kann die zugehörige elastische Konstante gemäß  $c = \rho v^2$  bestimmt werden ( $\rho$ : Dichte der Probe).

Die gezeigten Daten zur magnetischen Suszeptibilität  $\chi(T)$  wurden zumeist mit einem kommerziell vertriebenen SQUID-Magnetometer (Quantum Design MPMS-XL) gemessen. Es ist in einem Temperaturbereich von 2 bis 350 K einsetzbar, und das maximale Magnetfeld beträgt 5 T. An einer Stelle (Abschnitt 6.2) wird auch eine Messung unterhalb von 2 K gezeigt. Sie wurde unter Verwendung eines  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischkryostaten („bottom loading“, Minimaltemperatur  $\approx 20$  mK) in Verbindung mit einem SQUID-Sensor aufgenommen.

Schließlich werden auch noch g-Faktoren aus Messungen mit einem Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektrometer verwendet.

# 4 Die alternierende Spinkette

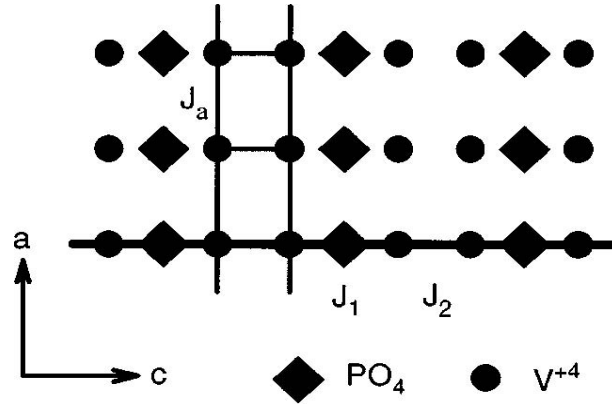
## HP-VOPO

### 4.1 Einleitung

Vanadylpyrophosphat (abgekürzt: VOPO) mit der Formel  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  ist ein Vertreter einer Gruppe von Vanadium-Phosphor-Oxiden, die industriell als Katalysatoren bei der Herstellung von Maleinsäureanhydrid verwendet werden [Centi88]. Schon Mitte der achtziger Jahre erkannte man, dass VOPO auch interessante magnetische Eigenschaften besitzt [Johnston85, Johnston87]. Zunächst soll ein kurzer Überblick über die recht wechselvolle Geschichte der Erforschung des Magnetismus von VOPO gegeben werden.

Lange Zeit kannte man nur das sogenannte AP-VOPO. Die Bezeichnung rührt daher, dass diese Phase unter normalen Druckbedingungen (*ambient pressure*) hergestellt wird. Die Kristallstruktur legte nahe, dass AP-VOPO aus zweibeinigen  $S=1/2$ -Spinleitern besteht [Johnston87]. Man betrachte dazu Abb. 4.1, eine stark vereinfachte Darstellung der Struktur in der  $a$ - $c$ -Ebene des orthorhombischen Systems: Die Vanadiumionen sind im Oxidationszustand  $\text{V}^{4+}$ , woraus sich der Spinzustand  $S = 1/2$  ergibt; alle anderen Ionen sind unmagnetisch. Wenn man nur die V-O-V-Austauschpfade berücksichtigt, bei denen sich zwischen den beiden Vanadiumionen nur ein einziges Sauerstoffion befindet, so verbleiben die Austauschkonstanten  $J_a$  und  $J_2$ . Die entsprechenden Pfade sind gerade zu zweibeinigen Spinleitern vernetzt, wobei die „Sprossen“ in  $c$ -Richtung und die „Holme“ in  $a$ -Richtung verlaufen. Entlang der  $b$ - oder  $c$ -Richtung benachbarte Leitern sind scheinbar durch  $\text{PO}_4$ -Tetraeder magnetisch voneinander isoliert, für die  $c$ -Richtung ist dies aus Abb. 4.1 ersichtlich. Genauer ausgedrückt: Alle anderen Austauschpfade, die die Spinleitern miteinander koppeln könnten, verlaufen von einem Vanadiumion über mindestens drei andere Atome zum nächsten Vanadiumion.

Dem Interesse an Spinleitern wurde damals ein großer Auftrieb durch die Entdeckung verliehen, dass in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen derjenigen Kuprate, aus denen bei Dotierung die Hochtemperatur-Supraleiter hervorgehen, die Kupferspins zu einem  $S=1/2$ -Quadratgitter vernetzt sind. Spinleitern gehören zwar zu den eindimensionalen Spinsystemen, stellen aber in gewisser Weise [Dagotto96] schon einen Übergang zu den zweidimensionalen Systemen wie dem Quadratgitter dar.

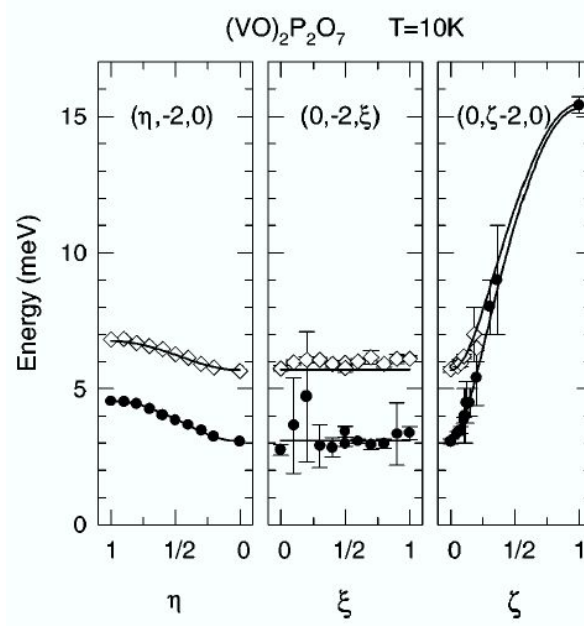


**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der Struktur von AP- bzw. HP-VOPO in der  $a$ - $c$ -Ebene (entnommen aus [Johnston01]). Die Relevanz der angedeuteten Austauschkonstanten wird im Haupttext erläutert.

Man hielt daher nach guten Realisierungen von Spinleitern Ausschau.<sup>1</sup> In der Tat gelang es, an die gemessene magnetische Suszeptibilität  $\chi(T)$  von AP-VOPO einen für die zweibeinige  $S=1/2$ -Spinleiter theoretisch berechneten Verlauf anzupassen [Barnes94]. Allerdings sind die Charakteristika dieser berechneten Suszeptibilität, nämlich ein breites Maximum gefolgt von einem von einer Energielücke verursachten exponentiellen Abfall für  $T \rightarrow 0$ , wie schon in Abschnitt 2.4 bemerkt, typisch für viele niedrigdimensionale Spinsysteme. So war denn auch vorher schon die Suszeptibilität einer alternierenden  $S=1/2$ -Spinkette ähnlich erfolgreich an die Daten angepasst worden [Johnston87]. Der Grund für die Wahl jenes Modells war aber bloß das Fehlen von Rechnungen zur Spinleiter-Suszeptibilität zu diesem Zeitpunkt. Daher wurde AP-VOPO in vielen vor 1996/97 erschienenen Veröffentlichungen schon im Titel als Spinleiter bezeichnet (siehe beispielsweise [Eccleston94, Furukawa96, Schwenk96]).

Den Wendepunkt erbrachte dann ein Experiment von Garrett *et al.* zur inelastischen Neutronenstreuung an AP-VOPO-Einkristallen [Garrett97b]. Alle vorherigen Messungen waren an polykristallinem Material durchgeführt worden, und auch die nun benutzten Kristalle waren noch so klein (circa  $0,25 \text{ mm}^3$ ), dass etwa 200 von ihnen nötig waren, um die zur inelastischen Neutronenstreuung erforderliche Masse zu erreichen. Das zentrale Ergebnis des Experiments ist in Abb. 4.2 zu sehen. Die stärkste Dispersion, also die bevorzugte Propagationsrichtung der magnetischen Anregungen (Magnonen), findet man überraschenderweise in Richtung der  $c$ -Achse. Entlang der  $a$ -Achse ist die Dispersion hingegen vergleichsweise klein. Daraus folgerten die Autoren, dass die dominierenden Austauschkonstan-

<sup>1</sup>Näheres zu diesen Themen ist in den verschiedenen Überblicksartikeln zu finden, auf die in den einleitenden Abschnitten von [Johnston01] verwiesen wird.



**Abbildung 4.2:** Die mit Hilfe inelastischer Neutronenstreuung gemessene Dispersion magnetischer Anregungen in AP-VOPO (entnommen aus [Garrett97b]). Wellenvektoren sind in Einheiten der reziproken Gitterkonstanten gegeben. Gegenüber der inzwischen üblichen Benennung der Kristallrichtungen sind hier die  $b$ - und die  $c$ -Achse vertauscht. Die stärkste Dispersion (rechtes Bild) findet man also in Richtung der heutigen  $c$ -Achse.

ten in AP-VOPO nicht  $J_a$  und  $J_2$  sind, sondern  $J_1$  und  $J_2$  (siehe Abb. 4.1). Sowohl  $J_1$  als auch  $J_2$  sind antiferromagnetisch;  $J_1$  entsteht durch über  $\text{PO}_4$ -Tetraeder laufende V-O-P-O-V-Pfade und ist von vergleichbarer Stärke wie  $J_2$ , welches über kürzere V-O-V-Pfade vermittelt wird. Demnach wird AP-VOPO nicht durch das Modell einer zweibeinigen  $S=1/2$ -Spinleiter, sondern durch das einer alternierenden  $S=1/2$ -Spinkette beschrieben.

In Abb. 4.2 ist auch eine zweite magnetische Anregungsmode bei ungefähr der doppelten Energie zu sehen (offene Symbole). Sie war schon etwas vorher bei der Messung an einer Pulverprobe aufgefallen [Garrett97a]. Als wahrscheinlichste Erklärung gaben Garrett *et al.* sogenannte *bound states* an, die für die alternierende  $S=1/2$ -Spinkette von Uhrig und Schulz vorhergesagt worden waren [Uhrig96]. Dabei handelt es sich um gebundene Zustände aus zwei Magnonen. Ein solcher *bound state* kann neben  $S = 0$  auch den Wert  $S = 1$  für den Gesamtspin annehmen und könnte somit prinzipiell über Neutronenstreuung detektiert werden. In [Garrett97b] wurde aber auch angemerkt, dass die Intensität (Rate an Streueignissen) der zweiten Anregungsmode für eine Zwei-Magnon-Streuung ungewöhnlich groß ist. Zwar versuchten Uhrig und Normand die *bound state*-

Hypothese durch Einführung bestimmter zusätzlicher Austauschkonstanten zwischen benachbarten alternierenden Ketten zu stützen [Uhrig98], doch inzwischen hat sich basierend auf Magnetisierungs- und NMR-Messungen eine andere Erklärung durchgesetzt [Kikuchi99, Yamauchi99]. Demnach gibt es in AP-VOPO zwei verschiedene Arten  $A$  und  $B$  von alternierenden antiferromagnetischen  $S=1/2$ -Spinketten mit unterschiedlichen Austauschkonstanten  $J_1^A$  und  $J_2^A$  bzw.  $J_1^B$  und  $J_2^B$ . Aus der genannten Magnetisierungsmessung ergaben sich deutlich verschiedene Energielücken für die beiden Kettentypen,  $\Delta^A/k_B = 33$  K und  $\Delta^B/k_B = 62$  K, in guter Übereinstimmung mit den Neutronenstreuexperimenten. Auch aus den Kristallstrukturdaten ergeben sich zwei nicht-äquivalente Arten von Ketten mit unterschiedlichen Bindungsabständen und -winkeln [Nguyen95, Hiroi99]. Allerdings betragen diese Unterschiede nur wenige Prozent, was wohl der Grund dafür war, dass die beiden Ketten früher als magnetisch identisch angesehen wurden.

Die Existenz der beiden Kettenarten in AP-VOPO ist natürlich physikalisch gesehen nicht sonderlich interessant und erschwert vielmehr die Analyse der Daten, da sich die Anzahl der Parameter, mit denen der Magnetismus beschrieben wird, einfach verdoppelt. Im Jahre 1999 gelang es Azuma *et al.* durch Erhitzen von polykristallinem AP-VOPO unter hohem Druck (700 °C, 2 GPa) eine neue Phase zu synthetisieren [Azuma99]. Diese wird als HP-VOPO bezeichnet (HP = *high pressure*). Ihre Struktur ähnelt zwar der von AP-VOPO, ist aber in einigen Aspekten deutlich einfacher. Entscheidend ist, dass in HP-VOPO nur *eine* Art von alternierenden Spinketten vorkommt. Da es seitdem auch gelungen ist, Einkristalle von HP-VOPO zu züchten (zum ersten Mal in [Saito00] beschrieben), wurden alle in diesem Kapitel vorgestellten Messungen an der Hochdruckphase durchgeführt.

## 4.2 Kristallstruktur

In diesem Abschnitt wird etwas detaillierter auf die Kristallstruktur von VOPO eingegangen, insbesondere auf den Einfluss der Struktur auf die Größe der Austauschkonstanten. Beide VOPO-Phasen haben eine orthorhombische Struktur, die man sich aus  $\text{VO}_5$ -Pyramiden und  $\text{PO}_4$ -Tetraedern aufgebaut denken kann. Für AP-VOPO ging man zunächst aufgrund einer in [Nguyen95] beschriebenen Untersuchung von einer monoklinen Struktur aus, mit einer „kleinen aber signifikanten“ Abweichung von der orthorhombischen Symmetrie ( $\beta = 89,975^\circ$ ). Eine sorgfältige Strukturbestimmung unter Verwendung von Elektronen-, Röntgen-, und Neutronendiffraktometrie konnte dieses Ergebnis aber nicht bestätigen, und es wurde die Vermutung geäußert, dass die orthorhombische bzw. monokline Struktur je nach Präparationsbedingungen angenommen wird [Hiroi99]. Ausgehend von der orthorhombischen Struktur (Raumgruppe  $Pca2_1$ ) enthält die Ein-

#### 4 Die alternierende Spinkette HP-VOPO

heitszelle von AP-VOPO acht Formeleinheiten und es gibt vier kristallographisch nicht äquivalente Vanadiumpositionen (V1 bis V4). Die Gitterkonstanten betragen  $a = 7,738 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,587 \text{ \AA}$  und  $c = 16,590 \text{ \AA}$  [Hiroi99]. Abb. 4.3(a) zeigt die Anordnung der  $\text{VO}_5$ -Pyramiden und  $\text{PO}_4$ -Tetraeder in der  $a$ - $c$ -Ebene, wobei in dem dargestellten Schnitt nur einer der beiden in AP-VOPO vorhandenen Kettentypen vorkommt (V1-V2-Ketten).

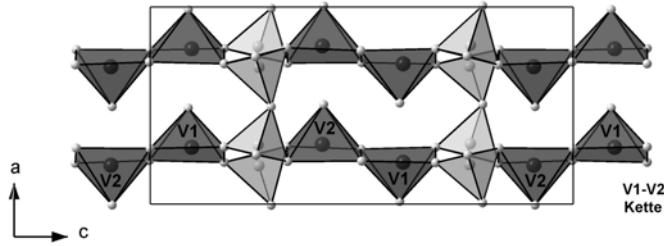
In HP-VOPO (Raumgruppe  $Pnab$ ) [Azuma99, Saito00] sind alle Vanadiumplätze kristallographisch äquivalent, weswegen es auch nur eine Art von alternierenden Spinketten geben kann. Dies wurde auch durch NMR-Experimente bestätigt [Kikuchi04b]. Es befinden sich nur noch vier Formeleinheiten in einer Einheitszelle, was auf die ungefähre Halbierung der Gitterkonstante in  $c$ -Richtung im Vergleich zu AP-VOPO zurückzuführen ist ( $a = 7,571 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,536 \text{ \AA}$  und  $c = 8,362 \text{ \AA}$  [Saito00]). Abb. 4.3(b) zeigt, wodurch diese Halbierung bewirkt wird: Die Abfolge der Orientierungen der  $\text{VO}_5$ -Pyramiden (Spitze nach oben oder nach unten) entlang der Ketten ist nun nicht mehr „ $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\dots$ “, sondern „ $\uparrow\downarrow\uparrow\dots$ “. Ein weiterer Unterschied besteht offensichtlich in der gestreckteren Ausrichtung der  $\text{PO}_4$ -Tetraeder parallel zur  $a$ -Achse.

In den Abb. 4.3(a) und 4.3(b) lassen sich die möglichen Austauschpfade in der  $a$ - $c$ -Ebene wiederfinden, die schon in der vereinfachten Abb. 4.1 angedeutet wurden:

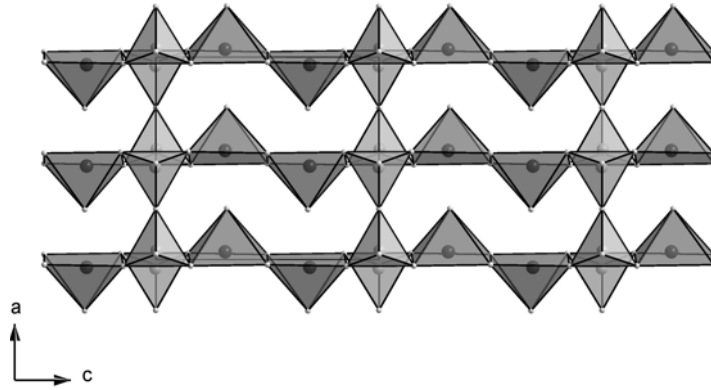
- $J_a$ : Der zugehörige Austauschpfad verläuft von einem Vanadiumion über das Sauerstoffion, das die Spitze der umgebenden Pyramide bildet, zum nächstliegenden Vanadiumion in der *benachbarten* Kette.
- $J_2$ : Hier werden zwei Vanadiumionen in der *gleichen* Kette miteinander gekoppelt. Dies kann über jedes der beiden Sauerstoffionen geschehen, die auf der Verbindungskante der Grundflächen der Pyramiden um die Vanadiumionen liegen.
- $J_1$ : Auch hier verläuft die Kopplung wieder innerhalb einer Kette, diesmal aber über die zwischen den Pyramiden liegenden  $\text{PO}_4$ -Tetraeder hinweg (V-O-P-O-V-Pfad). Wie bei  $J_2$  gibt es auch hier wieder zwei parallele Pfade.

VOPO ist ein gutes Beispiel dafür, dass nicht nur die Länge der Austauschpfade, sondern auch der Überlapp der beteiligten Orbitale die Größe der Austauschkonstanten bestimmt. Schon 1989 sagten Beltrán-Porter *et al.* voraus, dass der für  $J_a$  verantwortliche Austauschpfad weit weniger relevant sein müsse [Beltrán-Porter89]. Aus der Verzerrung der Sauerstoffumgebung der Vanadiumionen kann man nämlich schließen, dass sich das ungepaarte Vanadiumelektron in einem  $d_{xy}$ -Orbital befindet, welches parallel zur Grundfläche der  $\text{VO}_5$ -Pyramide orientiert ist. Folglich kann es nur einen geringen Überlapp mit dem Orbital geben, welches die Bindung zum Sauerstoffion auf der Pyramidenspitze bewirkt.

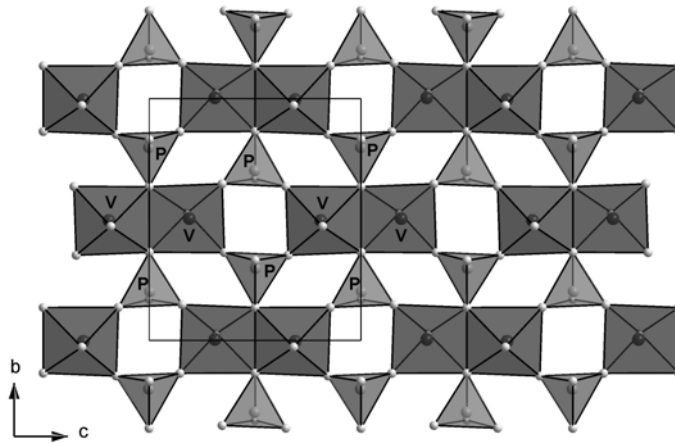




(a) Räumliche Anordnung der  $\text{VO}_5$ -Pyramiden (dunkel) und der  $\text{PO}_4$ -Tetraeder (hell) in der  $a$ - $c$ -Ebene für einen der beiden in **AP**-VOPO vorkommenden Kettentypen. Das Rechteck deutet die Einheitszelle an.



(b) Das entsprechende Bild für **HP**-VOPO.



(c) Die Struktur von **HP**-VOPO in der  $b$ - $c$ -Ebene.

**Abbildung 4.3:** VOPO-Strukturbilder, erstellt von C. Gross. Die zugrundeliegenden Strukturdaten entstammen [Hiroi99] für AP- und [Saito00] für HP-VOPO.

#### 4 Die alternierende Spinkette HP-VOPO

Demgegenüber wurde es in der gleichen Publikation — basierend auf Suszeptibilitätsmessungen an verwandten Verbindungen — als wahrscheinlich angesehen, dass die Austauschkonstante  $J_1$  eine bedeutende Rolle spielt. Diese Ergebnisse konnten nicht verhindern, dass, wie schon im letzten Abschnitt erwähnt, bis zu dem besagten Neutronenstreuexperiment dem Spinleiter-Modell der Vorzug gegeben wurde.

Um aus der Kristallstruktur auch quantitative Vorhersagen über die Größe der Austauschkonstanten zu gewinnen, sind aufwändige Rechnungen erforderlich. Frühe Ergebnisse zu HP-VOPO finden sich bereits in [Petit02, Koo02]. Die an späterer Stelle gezeigten Messergebnisse regten auch in Frankfurt *ab-initio*-Rechnungen im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) an (R. Valenti, T. Saha-Dasgupta), wobei die Kristallstruktur aus [Saito00] zugrunde lag. Dabei werden zunächst Hüpfamplituden  $t_i$  für die in Frage kommenden Austauschpfade ermittelt, die die Stärke des Superaustauschs entlang dieser Pfade bestimmen. Dies stellt gleichzeitig den rechenintensiven Teil dar; Einzelheiten zu den verwendeten Techniken sind in [Andersen00] zu finden. Die berechneten Werte lauten:  $t_1 = 0,114$  eV,  $t_2 = 0,100$  eV und  $t_b = 0,02$  eV. Die Indizierung entspricht dabei derjenigen, die für die Austauschkonstanten auf Seite 20 bzw. in Abb. 4.1 verwendet wurde. Der mit  $b$  indizierte Austauschpfad wurde bislang noch nicht eingeführt. Er verbindet in Abb. 4.3(c) zwei in etwa vertikal übereinanderliegende Vanadiumionen, wobei es sich genau genommen wieder um zwei parallel liegende V-O-P-O-V-Pfade handelt. Alle anderen Hüpfamplituden, insbesondere auch  $t_a$ , sind mehr als eine Größenordnung kleiner als  $t_1$  oder  $t_2$ .

Unter der Annahme antiferromagnetischer Wechselwirkungen berechnen sich im Rahmen einer auf dem Hubbard-Modell basierenden Störungsrechnung die Austauschkonstanten zu  $J_i \approx 4t_i^2/U$ . Die Größe  $U$  berücksichtigt die Coulomb-Abstoßung zweier Elektronen, die sich am gleichen Gitterplatz befinden. Sie kann leider nur recht grob abgeschätzt werden, indem etwa Erfahrungswerte für verwandte Verbindungen übernommen werden. Dies führt zwar zu Werten für  $J_1/k_B$  und  $J_2/k_B$  der richtigen Größenordnung (100–200 K), die Genauigkeit einer experimentellen Bestimmung der Austauschkonstanten wird aber nicht erreicht (vgl. Abschnitt 4.4). Zuverlässiger kann das Verhältnis  $J_2/J_1 \approx t_2^2/t_1^2 = 0,77$  abgeschätzt werden, das unabhängig von  $U$  ist. Demnach ist  $J_1$  trotz des längeren Austauschpfades durch die  $\text{PO}_4$ -Tetraeder größer als  $J_2$ , was auch die Indizierung rechtfertigt.

Der Nutzen der DFT-Rechnungen liegt aber vor allem in der Bestätigung des relevanten effektiven Modells: HP-VOPO sollte aufgrund der Kleinheit der übrigen Hüpfamplituden dem Modellsystem einer alternierenden Spinkette in der Tat sehr nahe kommen. Aus dem obigen Wert für  $t_b$  ergibt sich ein  $J_b$  von der Größenordnung 5 K. Zu einer ähnlich kleinen, aber ferromagnetischen Kopplung der Ketten miteinander gelangte man in [Johnston01] anhand einer Analyse von Suszeptibilitätsdaten im Rahmen der Molekularfeldtheorie. Ein weiteres Indiz für

kleine Interkettenwechselwirkungen ist, dass HP-VOPO bis zu der tiefsten bisher untersuchten Temperatur von etwa 1,5 K keinen magnetischen Ordnungsübergang zeigt. Ein für  $T > 0$  langreichweitig geordneter Zustand kann nämlich nach dem Mermin-Wagner-Theorem für ein ein- oder zweidimensionales Heisenberg-Modell ausgeschlossen werden [Mermin66].

### 4.3 Probenpräparation

Für die in unserer Arbeitsgruppe durchgeführten Messungen an HP-VOPO wurden ausschließlich Proben aus dem Kristall- und Materiallabor (Arbeitsgruppe Aßmus, Physikalisches Institut, Universität Frankfurt) verwendet. Aus jener Arbeitsgruppe stammt eine Reihe von Publikationen, in denen die von ihr (weiter)entwickelten Verfahren zur Herstellung bzw. Kristallzüchtung von AP- und HP-VOPO ausführlich dargelegt werden [Prokofiev98, Büllsfeld99, Prokofiev00, Uhrig00, Anton01, Gross06]. Es folgt eine stark verkürzte Beschreibung dieser Techniken und insbesondere der Präparation der in unseren Messungen verwendeten Proben.

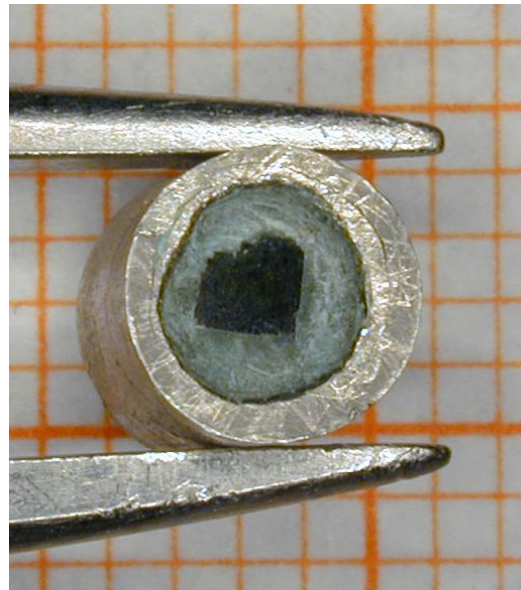
Durch Dehydrieren von  $\text{VO}(\text{HPO}_4) \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$  erzeugt man zunächst pulverförmiges AP-VOPO. Schon in Abschnitt 4.1 wurde von den bedeutsamen Neutronenstreuexperimenten berichtet, die an den ersten, allerdings noch winzigen AP-VOPO-Einkristallen durchgeführt wurden [Garrett97b]. 1998 gelang es Prokofiev *et al.* zum ersten Mal, größere Einkristalle von bis zu  $10 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$  zu züchten [Prokofiev98]. Dabei wird die Schmelze langsam abgekühlt (4–8 K/d), während die Kristalle langsam herausgezogen werden (2–2,5 mm/d). Entscheidend ist auch die genaue Kontrolle des Sauerstoffgehalts der umgebenden Atmosphäre. Die so erzeugten AP-VOPO-Einkristalle dienen als Ausgangspunkt für die Herstellung großer Kristalle der Hochdruckphase. Dazu wird ein AP-VOPO-Einkristall in einer Platinkapsel in AP-VOPO-Pulver eingebettet und daraufhin in einer Hochdruckpresse zwei Stunden lang einem Druck von 2 GPa ausgesetzt. Das geschieht bei einer Temperatur (800 °C), die unterhalb der Schmelztemperatur liegt. Daher handelt es sich um eine Rekristallisation im Festkörper. Diese Methode wurde von Gross *et al.* entwickelt [Gross02] und hat gegenüber einer Züchtung aus der Schmelze unter hohem Druck — so wurden die ersten HP-VOPO-Einkristalle hergestellt [Saito00] — den Vorteil, dass viel größere Kristalle entstehen. Statt kleiner Plättchen der Dimension  $1 \times 0,5 \times 0,2 \text{ mm}^3$  erreicht man Größen, die denen der AP-VOPO-Ausgangskristalle entsprechen. Die Abb. 4.4(a) und 4.4(b) veranschaulichen den geschilderten Herstellungsprozess.

Durch Pulverdiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass eine vollständige Umwandlung in die Hochdruckphase stattfindet, d. h. alle auftretenden Reflexe konnten der HP-VOPO-Struktur zugeordnet werden. Das den Kristall umgebende AP-VOPO-Pulver wird entsprechend in polykristallines HP-VOPO umgewandelt.

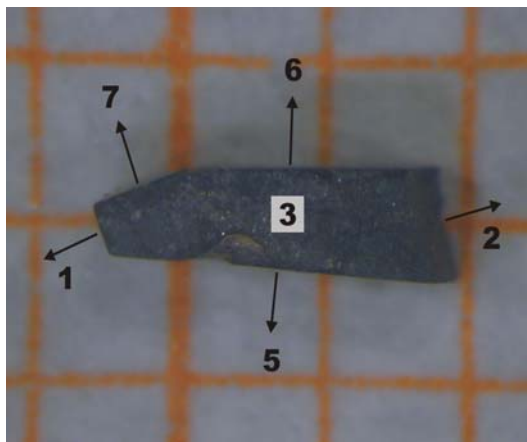
#### 4 Die alternierende Spinkette HP-VOPO



(a) Ein AP-VOPO-Einkristall. Größe: 2–3 mm.



(b) Ein durch Druckumwandlung entstandener HP-VOPO-Einkristall, umgeben von polykristallinem HP-VOPO und einer Platinkapsel.



(c) Der HP-VOPO-Einkristall (U33-2-2), an dem die thermische Ausdehnung entlang der  $c$ -Richtung gemessen wurde.



(d) Eine polykristalline HP-VOPO-Probe.

**Abbildung 4.4:** Fotos verschiedener VOPO-Proben (von C. Gross zur Verfügung gestellt).

Der einzige Nachteil der beschriebenen Methode gegenüber der Schmelzzüchtung ist das Auftreten von winzigen, unter dem Mikroskop erkennbaren Rissen im Kristall. Aus dem Diffraktogramm ergibt sich, dass die Abweichungen, die die Orientierungen der einzelnen Kristallbereiche voneinander haben, aber nur 1–3° betragen.

An einem der so erhaltenen HP-VOPO-Einkristalle (Bezeichnung: U-33-2) mit einer Ausdehnung von 2–3 mm und der Masse 12,74 mg wurden die magnetische Suszeptibilität, Elektronenspinresonanz und die thermische Ausdehnung in  $a$ -Richtung gemessen. Die von V. Pashchenko durchgeführten ESR-Messungen ( $\nu = 134$  GHz) ergaben einen  $g$ -Faktor von  $g_c = 1,977$  in Kettenrichtung, in guter Übereinstimmung mit  $g_c = 1,971$  aus [Saito00]. Außerdem wurden Ultraschallmessungen entlang der  $a$ -Richtung vorgenommen.

Die VOPO-Kristalle wachsen von Natur aus nicht so, dass zwei in etwa gegenüberliegende Kristallflächen senkrecht zur  $c$ -Richtung (Kettenrichtung) auftreten oder dass diese durch einfaches Polieren zu schaffen wären. Eine solche Geometrie ist aber für eine Messung der thermischen Ausdehnung in dieser Richtung unerlässlich. Daher wurde von J. Schreuer (Institut für Mineralogie, Universität Frankfurt) ein kleineres Stück aus U-33-2 herausgesägt (Bezeichnung: U-33-2-2), welches der gewünschten Geometrie zumindest näherkommt, siehe Abb. 4.4(c). Die spezifische Wärme wurde an einem Einkristall gemessen, der vom gleichen AP-VOPO-Einkristall abstammt wie U-33-2-2. Es wurde auch die thermische Ausdehnung einer polykristallinen Probe gemessen. Die Herstellung solcher Proben verläuft sehr ähnlich dem oben beschriebenen Verfahren, nur dass jetzt die ganze Platinkapsel mit pulverförmigem AP-VOPO gefüllt wird. Nach der Druckumwandlung ist der Kapselinhalt kompakt genug, so dass man mit der Fadensäge Stäbchen geeigneter Größe ähnlich dem in Abb. 4.4(d) gezeigten herausschneiden kann.

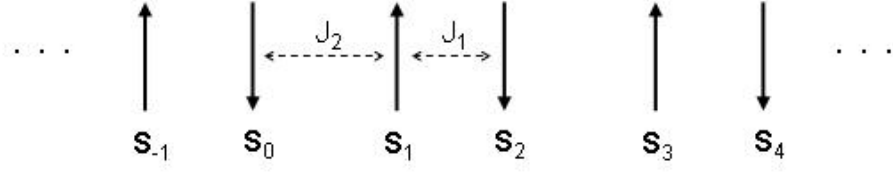
#### 4.4 Größe der Austauschkonstanten

Wie in den vorigen Abschnitten dargelegt, sollte HP-VOPO in guter Näherung durch das Modell einer alternierenden antiferromagnetischen (AF)  $S=1/2$ -Spinkette beschrieben werden. Der Hamiltonoperator hat dann unter der Annahme von Heisenberg-Austauschwechselwirkungen die Form

$$\mathcal{H} = \sum_i (J_1 \mathbf{S}_{2i-1} \cdot \mathbf{S}_{2i} + J_2 \mathbf{S}_{2i} \cdot \mathbf{S}_{2i+1}) \quad (0 < J_2 < J_1). \quad (4.1)$$

Dabei ist  $\mathbf{S}_i$  der Operator des  $i$ -ten Spins entlang der Kette (vgl. Abb. 4.5). Es wird im Folgenden von den Abkürzungen

$$J = \frac{J_1 + J_2}{2}, \quad \tilde{\alpha} = \frac{J_2}{J_1}, \quad \delta = \frac{1 - \tilde{\alpha}}{1 + \tilde{\alpha}} \quad (4.2)$$



**Abbildung 4.5:** Das Modell der alternierenden Spinkette.

Gebrauch gemacht. Im Grenzfall  $\tilde{\alpha} = 1$  bzw.  $\delta = 0$  ergibt sich eine homogene Spinkette ohne Alternierung, während der andere Grenzfall  $\tilde{\alpha} = 0$  bzw.  $\delta = 1$  für voneinander isolierte Dimere steht. Daher nennt man die alternierende Spinkette auch dimerisierte Spinkette.

Der Gegenstand dieses Abschnitts ist eine Diskussion der zum Teil etwas widersprüchlichen Werte für die Austauschkonstanten, die in früheren Experimenten bestimmt wurden. Auf die Theorie der alternierenden Spinkette wird im weiteren Verlauf noch ausführlicher eingegangen. Zunächst soll nur erwähnt werden, dass sich für jeden Wert  $\tilde{\alpha} < 1$  des Alternierungsparameters eine Energielücke  $\Delta$  zwischen dem unmagnetischen Grundzustand ( $S = 0$ ) und den tiefstliegenden Anregungen ( $S = 1$ ) ergibt [Bonner82]. Eine einfache, aber schon recht genaue Näherungsformel für den Zusammenhang zwischen Energielücke und Alternierungsparameter ist [Barnes99]:

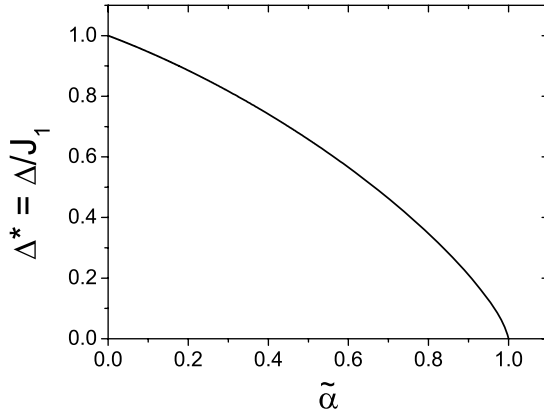
$$\Delta^* := \frac{\Delta}{J_1} \approx (1 - \tilde{\alpha})^{3/4} (1 + \tilde{\alpha})^{1/4}. \quad (4.3)$$

Eine insbesondere für *sehr* schwach dimerisierte Ketten ( $\tilde{\alpha} \approx 1$ ) noch genauere Parameterisierung wird in [Johnston00] gegeben. Sie wird im Folgenden bei Umrechnungen zwischen dem Alternierungsparameter und der Energielücke immer benutzt. Die recht längliche Formel wird hier nicht angegeben, stattdessen ist das damit berechnete  $\Delta^*(\tilde{\alpha})$  in Abb. 4.6 gezeigt. Man sieht, dass die Energielücke für steigendes  $\tilde{\alpha}$  kleiner wird und im Grenzfall der homogenen Kette schließlich verschwindet.

Auch für  $\tilde{\alpha} < 1$  lässt sich die Energielücke schließen, indem man ein magnetisches Feld  $B$  anlegt. Die tiefstliegenden Anregungen bilden nämlich für  $B = 0$  ein dreifach entartetes Triplet, dessen Energie im Feld eine Zeeman-Aufspaltung erfährt. Erreicht man ein kritisches Magnetfeld der Stärke<sup>2</sup>

$$B_{c1} = \frac{\Delta}{g\mu_B}, \quad (4.4)$$

<sup>2</sup>Es gibt noch ein weiteres kritisches Feld  $B_{c2} > B_{c1}$ , bei dem für  $T = 0$  die Sättigungsmagnetisierung erreicht wird.



**Abbildung 4.6:** Die Energielücke als Funktion des Alternierungsparameters  $\tilde{\alpha}$  für die alternierende AF  $S=1/2$ -Spinkette, berechnet gemäß Formel (63) in [Johnston00].

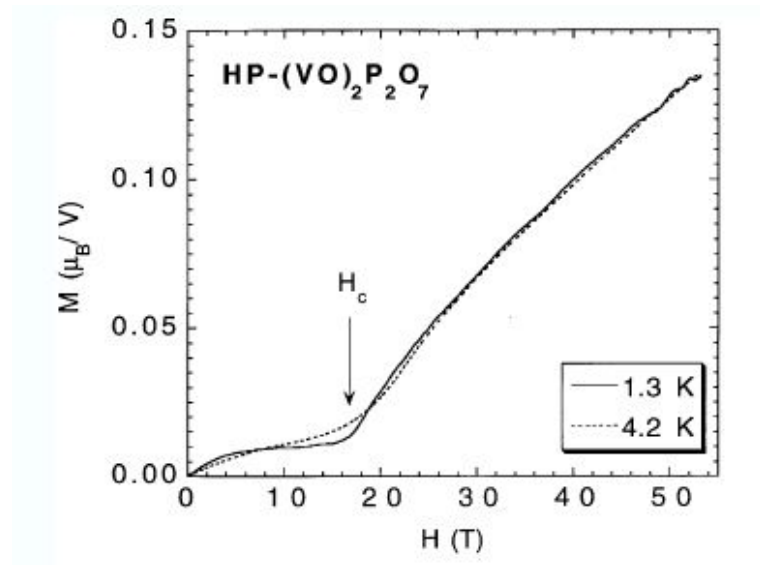
so wird die Energie des unteren Triplettasts identisch zu der des bisherigen Grundzustands mit  $S = 0$ .

Dieses Verhalten ähnelt scheinbar sehr dem von isolierten Dimeren im Magnetfeld (Abschnitt 2.4). Der vorliegende Fall ist hingegen deutlich komplexer: Es liegt ein Quantenphasenübergang mit kritischem Verhalten vor; die Stelle  $T = 0$  und  $B = B_{c1}$  stellt also einen quantenkritischen Punkt dar [Chitra97]. An diesem Punkt verändert sich der Charakter des Grundzustands und gewisse Größen, etwa die Ableitung der Magnetisierung  $dM/dB$ , weisen als Funktion eines Kontrollparameters, hier des Magnetfelds, Unstetigkeiten auf. Auch in Messungen bei kleinen, aber endlichen Temperaturen ist die Nähe zu diesem quantenkritischen Punkt noch spürbar und man kann aus ihnen die kritische Feldstärke abschätzen. In Abb. 4.7 sind Magnetisierungsmessungen an HP-VOPO gezeigt, die von Narumi *et al.* durchgeführt wurden [Narumi01]. Aus der abzulesenden kritischen Feldstärke von  $B_{c1} = 16,7$  T ergibt sich eine Energielücke von  $\Delta/k_B = 22$  K. In unseren Ultraschallexperimenten (siehe Abschnitt 4.10) tritt ebenfalls eine deutliche Anomalie bei der kritischen Feldstärke auf, aus der wir den Wert  $\Delta/k_B = 23$  K abgeschätzt haben, welcher gut mit dem Ergebnis von Narumi übereinstimmt. Schließlich deuten auch inelastische Neutronenstreuexperimente an HP-VOPO-Polykristallen auf eine Energielücke dieser Größenordnung hin ( $\Delta/k_B \approx 25$  K) [Saito01].

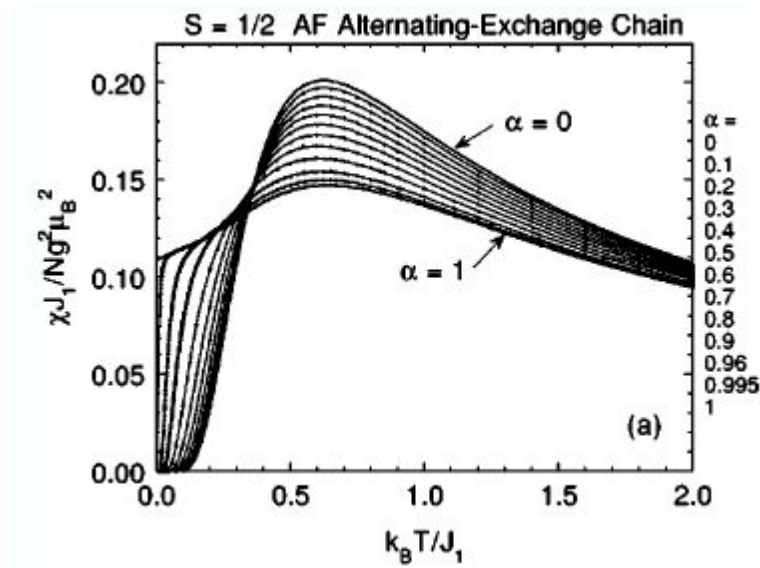
Einen signifikant höheren Wert für die Energielücke erhält man aus der Analyse von Suszeptibilitätsmessungen. So gelangte man in [Saito00] anhand einer Anpassung an die gemessene Suszeptibilität eines HP-VOPO-Einkristalls zu dem Ergebnis  $\Delta/k_B = 33,4$  K. Dabei wurde zur Berechnung des intrinsischen Beitrags

$$\chi^{\text{intr}}(T) = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{J_1} \chi^*(t, \tilde{\alpha}) \quad \left( t = \frac{k_B T}{J_1} \right) \quad (4.5)$$

zur Suszeptibilität pro Mol Vanadiumionen, der allein von den alternierenden Spinketten herrührt, eine Funktion  $\chi^*(t, \tilde{\alpha})$  verwendet, die eine Parameterisie-



**Abbildung 4.7:** Magnetisierungskurve von HP-VOPO für zwei verschiedene Temperaturen (entnommen aus [Narumi01]). Die Daten stammen aus Pulsfeldmessungen an einer Probe aus vielen kleinen Einkristallen. Bei kleinen Feldern ist eine Brillouin-Funktion aufgrund von paramagnetischen Verunreinigungen oder Defekten zu erkennen.



**Abbildung 4.8:** Die magnetische Suszeptibilität einer alternierenden AF  $S=1/2$ -Spinkette für verschiedene Werte des Alternierungsparameters  $\tilde{\alpha}$  ( $= \alpha$  im Bild) zwischen 0 und 1, gemäß der in [Johnston00] gegebenen Parameterisierung. Aus dieser Quelle wurde auch das Bild entnommen.



nung der Ergebnisse numerischer Rechnungen darstellt [Johnston00]. Bei diesen Rechnungen wurden verschiedene theoretische Methoden angewandt: Quanten-Monte-Carlo-Simulationen (QMC), Transfermatrix-Dichtematrix-Renormierungsgruppe (T-DMRG) und Bethe-Ansatz-Rechnungen.  $\chi^*(t, \tilde{\alpha})$  ist in Abb. 4.8 für verschiedene Werte des Alternierungsparameters  $\tilde{\alpha}$  dargestellt. Nebenbei sei bemerkt, dass die Suszeptibilitätsmessungen am Einkristall nur eine geringe Anisotropie von 2-4 % aufwiesen, welche vollständig durch die Anisotropie des g-Faktors erklärt wird [Saito00]. Dies stellt eine Rechtfertigung des definitionsgemäß isotropen Heisenberg-Ansatzes für die Austauschwechselwirkung in Gleichung 4.1 dar.

Der in diesen Suszeptibilitätsmessungen verwendete Einkristall hatte nur eine Masse von 0,26 mg, da größere Kristalle damals noch nicht vorlagen. Die entsprechende Anpassung für eine Suszeptibilitätsmessung an einer Probe aus zerstoßenen Einkristallen mit deutlich höherer Gesamtmasse (72,2 mg) ergab aber einen vergleichbaren Wert von  $\Delta/k_B = 33,9$  K [Johnston01]. Für diese Anpassungen spricht eine Analyse, die ebenfalls in [Johnston01] an Suszeptibilitätsdaten für AP-VOPO durchgeführt wurde. Berücksichtigt man hierbei die Existenz zweier unterschiedlicher Typen von alternierenden Spinketten in AP-VOPO, so verringert sich die Abweichung zwischen den Daten und der Anpassung wesentlich. Wendet man hingegen auch auf die HP-VOPO-Daten ein Zwei-Ketten-Modell an, so erhöht sich die schon im Ein-Ketten-Modell gute Qualität der Anpassung nicht weiter.

Die Austauschkonstanten, die der nach Meinung der Autoren zuverlässigsten Suszeptibilitätsanpassung in [Johnston01] entspringen, sind in der rechten Spalte von Tabelle 4.1 aufgelistet. Demgegenüber sind in der mittleren Spalte Austauschkonstanten angegeben, die mit der direkt über das kritische Feld ermittelten Energielücke kompatibel sind ( $\Delta/k_B = 23$  K aus den Ultraschall-Messungen). Der noch freie Parameter wurde dabei aus einer Anpassung an unsere Suszeptibilitätsmessungen ermittelt. Details zu diesen Messungen und zu der für die Anpassung verwendeten Funktion finden sich in Abschnitt 4.8.

Die Diskussion darüber, welche Werte für die Austauschkonstanten zur Beschreibung von HP-VOPO am geeignetsten sind, wird an späterer Stelle nochmals aufgegriffen. In jedem Falle aber handelt sich bei HP-VOPO um eine schwach dimerisierte alternierende Spinkette, welche deutlich näher am Grenzfall der homogenen Kette als an dem der isolierten Dimere liegt.

Andere Beispiele für schwach dimerisierte alternierende Spinketten kommen in der Literatur nur spärlich vor. Meist handelt es sich um Systeme, die einen Spin-Peierls-Übergang zeigen; ein bekanntes Beispiel ist etwa  $\text{CuGeO}_3$  [Hase93]. Sie bestehen oberhalb einer Übergangstemperatur  $T_{SP}$  aus homogenen Ketten, während es darunter aufgrund der magnetoelastischen Wechselwirkung zu einer periodischen Gitterverzerrung kommt und alternierende Ketten entstehen. Dabei erhöht das System seine elastische Energie, um die magnetische Energie zu ver-

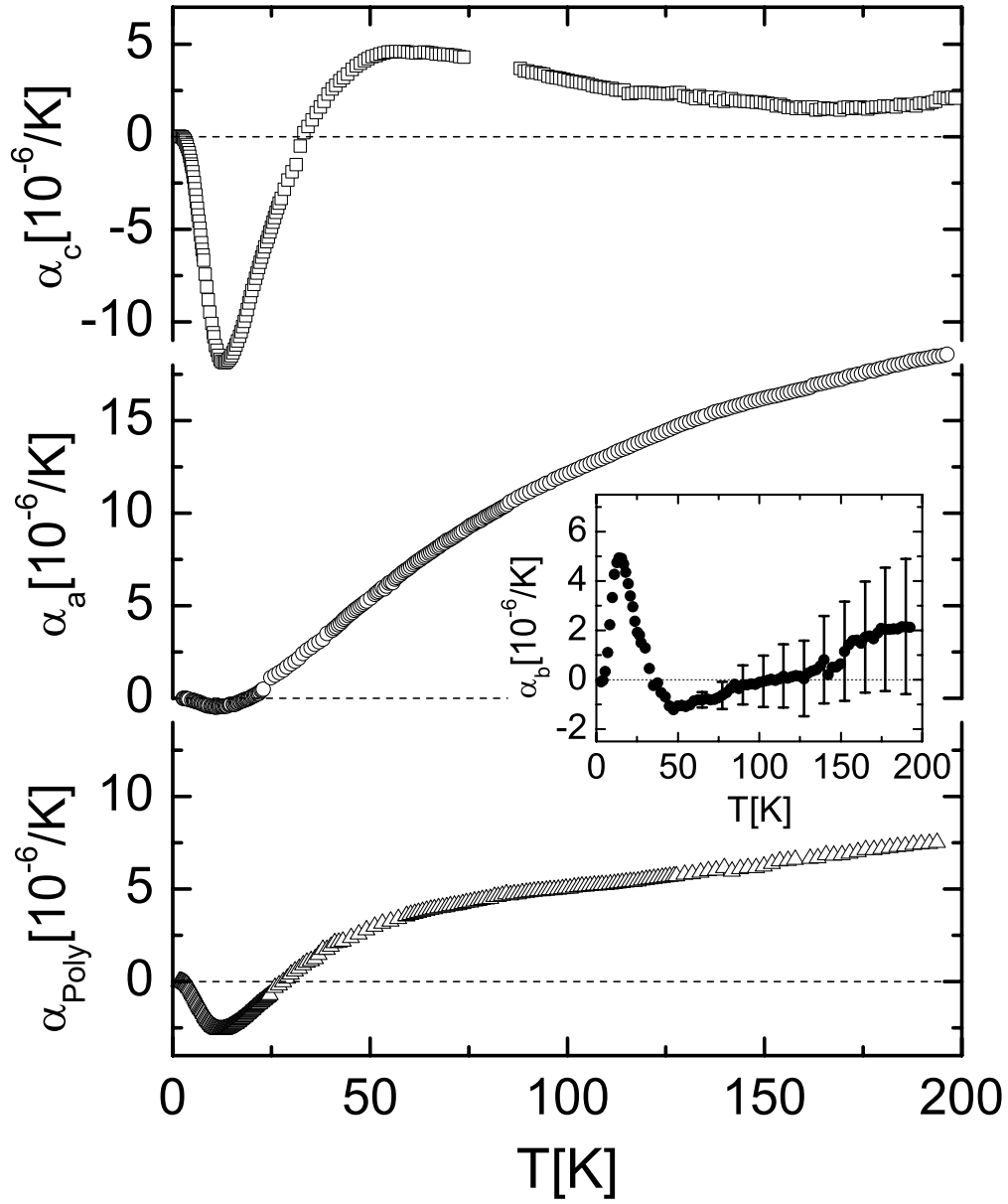
**Tabelle 4.1:** Mit einer Energielücke von  $\Delta/k_B = 23$  K kompatible Austauschkonstanten für HP-VOPO und einige abgeleitete Größen im Vergleich zu den in [Johnston01] ermittelten.

	$\Delta/k_B = 23$ K	[Johnston01]
$J_1/k_B$	126 K	135,6 K
$J_2/k_B$	115 K	118,5 K
$J/k_B$	120,5 K	127,1 K
$\tilde{\alpha}$	0,916	0,8737
$\delta$	0,044	0,0674
$\Delta/k_B$	23 K	33,9 K
$\Delta^*$	0,183	0,25

kleinern. Die Dimerisierung nimmt unterhalb von  $T_{SP}$  mit fallender Temperatur beständig zu. Bei HP-VOPO hingegen resultiert die schwache Dimerisierung aus einer „zufälligen“ Ähnlichkeit der beiden Austauschkonstanten, bedingt durch die Details der Kristallstruktur. Hier kann, wie später in Abschnitt 4.10 nachgewiesen wird, von nahezu temperaturunabhängigen Austauschkonstanten und damit temperaturunabhängiger Dimerisierung ausgegangen werden.

## 4.5 Thermische Ausdehnung

Abb. 4.9 zeigt Messungen des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_i(T)$  von HP-VOPO, die das zentrale Ergebnis dieses Kapitels darstellen. Es sind Daten für alle drei kristallographischen Achsen ( $i = a, b, c$ ) gezeigt.  $\alpha_a$  und  $\alpha_c$  wurden direkt am Einkristall gemessen, die Probenlänge in Messrichtung hatte dabei den (zufällig) gleichen Wert  $l_a = l_c = 2,34$  mm. Nach der Messung in  $a$ -Richtung wurde die Probe für die Messung in  $c$ -Richtung zurechtgesägt, mit dem in Abb. 4.4(c) gezeigten Ergebnis. Die mit 1 und 2 nummerierten Pfeile markieren zwei zur  $c$ -Richtung senkrechte Flächen. Wie man sieht, liegen diese beiden Flächen nicht übereinander, so dass ein exakt entlang der  $c$ -Richtung durchgeführter Einbau die Gefahr eines Verkippens während der Messung mit sich gebracht hätte. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu beheben, wäre eine deutliche Reduktion der Probenlänge gewesen, mit entsprechender Verschlechterung der relativen Längenauflösung  $\Delta L/L$ . Stattdessen wurde die Probe leicht schräg eingebaut, mit einer Winkelabweichung von  $\Delta\varphi \approx 10^\circ$  zur  $c$ -Richtung. Man kann sich leicht überlegen, dass bei einem orthorhombischen System der daraus resultierende Fehler für  $\alpha_c$  nur mit  $\sin^2(\Delta\varphi)$  anwächst und daher nur wenige Prozent betragen kann.



**Abbildung 4.9:** Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient eines HP-VOPO-Einkristalls entlang der  $c$ -Achse (oben) und entlang der  $a$ -Achse (Mitte) und eines HP-VOPO-Polykristalls (unten). Das Nebenbild zeigt den daraus berechneten Ausdehnungskoeffizienten entlang der  $b$ -Achse, zusammen mit einer im Haupttext erläuterten Fehlerabschätzung.

#### 4 Die alternierende Spinkette HP-VOPO

Eine Messung entlang der  $b$ -Richtung war mit diesem Einkristall nicht möglich, so dass stattdessen der Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_{\text{Poly}}(T)$  einer polykristallinen Probe bestimmt wurde ( $l_{\text{Poly}} = 3,39 \text{ mm}$ ), welcher ebenfalls in Abb. 4.9 gezeigt ist. Da die drei kristallographischen Achsen bei einem orthorhombischen System senkrecht aufeinander stehen, lässt sich Gleichung 2.3 anwenden. Unter den Voraussetzungen, dass sich der Polykristall isotrop verhält und den gleichen Volumenausdehnungskoeffizienten wie der Einkristall hat, ergibt sich

$$3\alpha_{\text{Poly}} = \beta = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c. \quad (4.6)$$

Aus dieser Beziehung wurde  $\alpha_b$  bestimmt.

Für die  $c$ -Richtung liegt ein zweiter Datensatz vor, der für  $T < 55 \text{ K}$  nahezu perfekt mit dem gezeigten übereinstimmt. Für höhere Temperaturen treten allerdings kleine Abweichungen von bis zu  $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  auf. Der Grund dafür liegt wohl in Nichtgleichgewichtseffekten, die aus einem zu langsamen Temperatúrausgleich in dem System, das aus der Probe und der Messzelle gebildet wird, resultieren (vgl. Abschnitt 3.1). Nimmt man einen vergleichbaren Hochtemperatur-Fehler auch für  $\alpha_a$  und  $\alpha_{\text{Poly}}$  an, so ergibt sich der in Abb. 4.9 miteingetragene Fehler für  $\alpha_b$ , der aufgrund der Fehlerfortpflanzung schon recht beträchtlich ist. Aus diesem Grunde wurden auch die später gezeigten Anpassungen mit  $\alpha_{\text{Poly}}$  statt mit  $\alpha_b$  durchgeführt.

Das auffälligste Verhalten zeigt die thermische Ausdehnung in  $c$ -Richtung, also in Kettenrichtung. Zunächst ist  $\alpha_c$  negativ mit einem ausgeprägten Minimum bei  $T = 13 \text{ K}$ . Bei höheren Temperaturen wechselt  $\alpha_c$  das Vorzeichen und durchläuft danach ein flaches Maximum bei etwa  $60 \text{ K}$ . Bei den höchsten gezeigten Temperaturen ist  $\alpha_c$  ungewöhnlich klein. Aufgrund der Größenordnung der Austauschkonstanten ( $J_{1,2}/k_B \approx 120 \text{ K}$ ) sind hier alle möglichen Spinzustände schon nahezu gleichwahrscheinlich, das heißt, die magnetische Entropie  $S^{\text{mag}}$  hat bereits annähernd ihren maximalen Wert von  $k_B \ln 2$  pro Spin erreicht. Daher müssen die Volumen- bzw. Verzerrungsabhängigkeit von  $S^{\text{mag}}$  und damit auch die magnetischen Beiträge  $\alpha_i^{\text{mag}}$  zur thermischen Ausdehnung bei diesen Temperaturen klein sein. Daraus ergibt ein entsprechend kleiner Gitterbeitrag  $\alpha_c^{\text{ph}} = \alpha_c - \alpha_c^{\text{mag}}$  in  $c$ -Richtung. Diese Aussage lässt sich unter der Annahme eines monoton verlaufenden Gitterbeitrages auf den gesamten Temperaturbereich  $T < 200 \text{ K}$  übertragen. Im Umkehrschluss bedeutet das, dass die  $c$ -Richtung sehr gut dafür geeignet ist, nahezu unbeeinflusst von anderen Beiträgen den magnetischen Beitrag zur thermischen Ausdehnung zu untersuchen.

Für die  $a$ -Richtung ergibt sich ein anderes Bild. Hier liegt — abgesehen von der nur noch ansatzweise vorhandenen  $13 \text{ K}$ -Anomalie — ein monoton ansteigender Verlauf mit einem offensichtlich viel höheren Gitterbeitrag vor. Die indirekt berechnete thermische Ausdehnung in  $b$ -Richtung zeigt wieder die beiden Extrema der  $c$ -Richtung, allerdings mit umgekehrten Vorzeichen. Bei  $13 \text{ K}$  findet man ein deutliches Maximum und bei etwa  $50 \text{ K}$  ein kleines Minimum.

**Tabelle 4.2:** Die Lage  $T_{\max}^X$  bzw.  $T_{\max}^C$  der Maxima von Suszeptibilität bzw. spezifischer Wärme auf der Temperaturachse in Einheiten von  $J_1$  für die homogene AF  $S=1/2$ -Spinkette (entnommen aus [Johnston00]) und für isolierte AF  $S=1/2$ -Dimere (aus den Formeln in Abschnitt 2.4 berechnet).

	$k_B T_{\max}^X / J_1$	$k_B T_{\max}^C / J_1$
homogene Kette	0,641	0,480
isolierte Dimere	0,624	0,351

Es fällt nicht schwer, das Maximum bei 60 K in  $\alpha_c$  bzw. das entsprechende Minimum in  $\alpha_b$  zu begründen. Bei den beiden Grenzfällen der alternierenden Spinkette, der homogenen Spinkette ( $J_2 = J_1$ ) und den isolierten Dimeren ( $J_2 = 0$ ), verschwinden die Suszeptibilität und die spezifische Wärme sowohl für  $T \rightarrow 0$  als auch für  $T \rightarrow \infty$ , während dazwischen beide Größen ein einzelnes breites Maximum aufweisen. Für die isolierten Dimere wurde dies bereits in Abschnitt 2.4 gezeigt. Über die Lage der Maxima von Suszeptibilität ( $T_{\max}^X$ ) und spezifischer Wärme ( $T_{\max}^C$ ) in diesen beiden Grenzfällen gibt Tabelle 4.2 Auskunft.

Es liegt natürlich nahe, auch bei der alternierenden Spinkette ein Maximum der spezifischen Wärme bei einer Temperatur von 35–50 % von  $J_1/k_B$  bzw. bei 55–75 % von  $T_{\max}^X$  zu erwarten. Ein Wert für  $T_{\max}^C$  zwischen 50 und 60 K wäre demnach konsistent mit den im vorhergehenden Abschnitt abgeschätzten Austauschkonstanten und auch mit einem  $T_{\max}^X$  von 70–80 K, wie es in den Suszeptibilitätsmessungen ([Saito00, Johnston01] oder auch Abb. 4.17) zu sehen ist. Nimmt man eine einfache Proportionalität zwischen den magnetischen Beiträgen zur spezifischen Wärme und thermischen Ausdehnung an (vgl. Gleichung 2.12), so liegt bei hinreichend kleinem Gitterbeitrag das Extremum der thermischen Ausdehnung ebenfalls bei  $T_{\max}^C$ .

Bevor man die thermischen Ausdehnungsdaten einer quantitativen Analyse unterzieht, ist die Kenntnis der spezifischen Wärme der alternierenden Spinkette notwendig. Genau wie bei der Suszeptibilität lassen sich die genauesten Daten nur mit ausgefeilten Vielteilchen-Methoden erhalten, deren Anwendung einen erheblichen numerischen Aufwand erfordert. Eine kompakte Darstellung in Form eines sehr präzisen analytischen Ausdrucks, wie sie die Funktion  $\chi^*(t, \tilde{\alpha})$  in Gleichung 4.5 für die Suszeptibilität darstellt, gibt es für die spezifische Wärme leider noch nicht.

Ein Kompromissweg, der auf Kosten der Genauigkeit den numerischen Aufwand erheblich reduziert, wird von Bühler *et al.* beschrieben [Bühler01]. Es werden zunächst einmal die Koeffizienten einer Hochtemperaturentwicklung der spezifischen Wärme (normiert auf die Anzahl  $N$  der Spins) nach Potenzen der inversen Temperatur angegeben, wobei diese Koeffizienten selbst wieder nach dem

#### 4 Die alternierende Spinkette HP-VOPO

Alternierungsparameter  $\delta$  entwickelt sind:

$$\frac{C^{\text{mag}}(T)}{Nk_B} \approx \sum_{nl} a_{nl} \delta^l \left( \frac{J}{k_B T} \right)^n. \quad (4.7)$$

Die exakten Koeffizienten  $a_{nl}$  werden bis  $n_{\text{max}} = l_{\text{max}} = 18$  angegeben. Sie wurden nach einem in [Bühler00] angegebenen Verfahren berechnet. Die Entwicklung der Koeffizienten nach  $\delta$  sollte nur zu einem vernachlässigbaren Fehler führen, da HP-VOPO als schwach dimerisierte Kette nahe am Entwicklungspunkt  $\delta = 0$  liegt. Für tiefe Temperaturen  $k_B T/J \ll 1$  wird die Hochtemperaturentwicklung trotz der hohen Koeffizientenzahl allerdings völlig unbrauchbar. Dieses Problem mildern die Autoren durch die Einführung eines sogenannten Dlog-Padé-Approximanten ab. Das Ergebnis ist eine Funktion, die für hohe Temperaturen mit der obigen Entwicklung übereinstimmt, jedoch gleichzeitig die korrekte Tieftemperaturasymptotik  $C^{\text{mag}}(T) \propto \exp(-\Delta/k_B T) T^{-3/2}$  aufweist.<sup>3</sup>

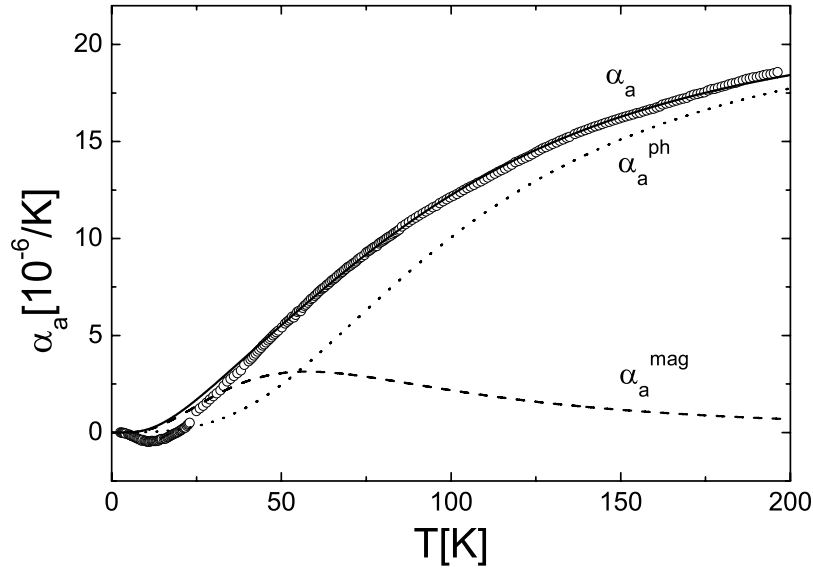
Abb. 4.10 zeigt eine an Gleichung 2.12 angelehnte Anpassung

$$\alpha_a(T) = \gamma_a^{\text{ph}} C^{\text{ph}}(T) + \gamma_a^{\text{mag}} C^{\text{mag}}(T) \quad (4.8)$$

an die thermischen Ausdehnungsdaten in  $a$ -Richtung. Der magnetische Beitrag zur spezifischen Wärme wurde dabei nach dem Böhlerschen Verfahren berechnet, wobei die Werte  $J/k_B = 120,5$  K und  $\delta = 0,044$  aus der mittleren Spalte von Tabelle 4.1 vorgegeben wurden, während für den phononischen Beitrag ein Debye-Verlauf angenommen wurde. Die Debye-Temperatur  $\theta_D$  und die beiden Vorfaktoren  $\gamma_a^i$  ( $i = \text{ph}, \text{mag}$ ) sind freie Anpassungsparameter. Es ergibt sich  $\theta_D = 435$  K, was sehr gut mit dem Wert  $\theta_D^C = 438$  K übereinstimmt, den Azuma *et al.* aus einer Analyse ihrer spezifischen Wärmemessungen (siehe unten) abgeschätzt haben [Azuma99]. Der geringe Unterschied zwischen den beiden Werten soll allerdings nicht den Eindruck erwecken, dass die so ermittelte Debye-Temperatur nur einen Fehler von wenigen Kelvin besitzt. Da die genannten spezifischen Wärmemessungen nur im Temperaturbereich  $T < 30$  K durchgeführt wurden, in dem der phononische Beitrag den magnetischen noch nicht dominiert, sollte insbesondere  $\theta_D^C$  eine recht hohe Unsicherheit besitzen.

Der Ansatz aus Gleichung 4.8 führt oberhalb von etwa 40 K offenbar zu einer guten Anpassung an  $\alpha_a$ . Bei 200 K ist der magnetische Beitrag nahezu vernachlässigbar, während er unterhalb von 55 K schon größer als der phononische Beitrag ist. Man sieht aber auch, dass sich die in allen Messrichtungen auftretende Tieftemperaturanomalie bei etwa 13 K in keinsten Weise im magnetischen Beitrag

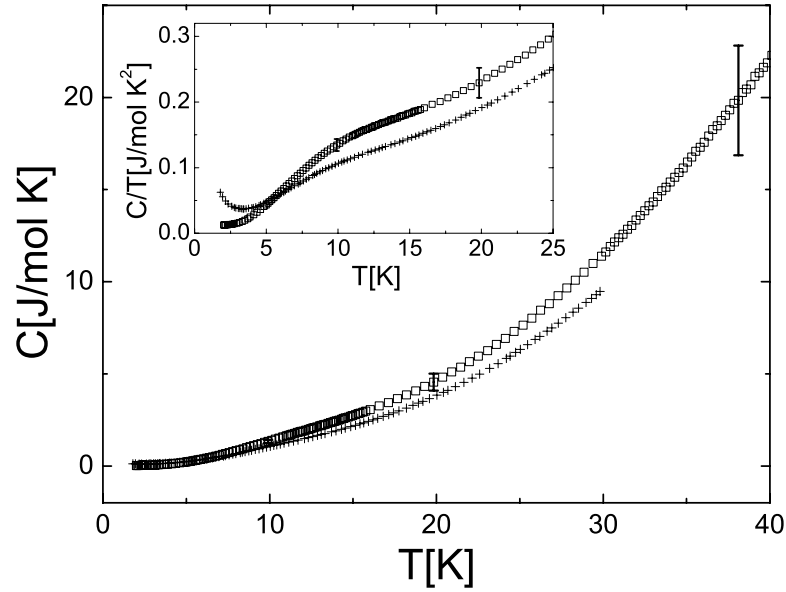
<sup>3</sup>In [Bühler01] wird ein Verhalten  $C^{\text{mag}}(T) \propto \exp(-\Delta/k_B T) T^{+3/2}$  angegeben, welches auf einer fehlerhaften Formel in [Troyer94] basiert, die in [Johnston00] richtiggestellt wird. Da in [Bühler01] nur das Verfahren zur Erstellung des Dlog-Padé-Approximanten und nicht der Approximant selbst gegeben wird, konnte dieser Fehler leicht korrigiert werden. Auf das Tieftemperaturverhalten von  $C^{\text{mag}}(T)$  wird übrigens in Abschnitt 4.9 noch näher eingegangen.



**Abbildung 4.10:** Durchgezogene Linie: Anpassung an die gemessene thermische Ausdehnung von HP-VOPO in  $a$ -Richtung ( $\circ$ ) gemäß Gleichung 4.8. Die phononischen und magnetischen Beiträge in dieser Anpassung, die im Bereich von 60 bis 200 K durchgeführt wurde, sind ebenfalls eingetragen ( $J/k_B = 120,5$  K,  $\delta = 0,044$ ,  $\theta_D = 435$  K).

widerspiegelt. Daher führt die Anpassung auch nur für die  $a$ -Richtung, in der diese Anomalie klein ist, zu einem zufriedenstellenden Ergebnis. Da die Temperatur, bei der die Anomalie auftritt, „weit“ vom Entwicklungspunkt  $T = \infty$  der Hochtemperamentwicklung entfernt liegt ( $k_B T/J \ll 1$ ), könnte es sich aber einfach um eine Unzulänglichkeit der gewählten Berechnungsmethode handeln.

Diese Frage wird im nächsten Abschnitt unter Benutzung von Modellen geklärt, welche für tiefe Temperaturen zuverlässigere Ergebnisse für die spezifische Wärme der alternierenden Spinkette liefern. Vorher soll jedoch noch gezeigt werden, dass eine Tieftemperaturanomalie auch in der gemessenen spezifischen Wärme von HP-VOPO sichtbar ist. In Abbildung 4.11 sind zwei Datensätze dargestellt. Die Quadrate sind das Ergebnis einer Messung, die an einem Einkristall der Masse 0,74 mg mit unserem AC-Kalorimetrie-Aufbau durchgeführt wurde (zusammen mit J. Magerkurth). Es sind nur die Daten bis 40 K gezeigt, da darüber der systematische Fehler wegen einer zu hohen thermischen Relaxationszeit im System aus Heizer, Probe und Thermometer zu groß ist (siehe Abschnitt 3.2). Aufgrund der Erfahrungen mit anderen Proben, bei denen die Ergebnisse mit Literaturdaten verglichen werden konnten, lässt sich der systematische Fehler



**Abbildung 4.11:** Spezifische Wärmemessungen an HP-VOPO.  $\square$ : diese Arbeit,  $+$ : Azuma *et al.* [Azuma99]. Das Nebenbild zeigt die gleichen Daten in der Auftragung  $C/T$  gegen  $T$ .

der HP-VOPO-Messung im gezeigten Temperaturbereich nach oben zu 5-10 % abschätzen (eventuell bis zu 15 % bei  $T = 40$  K), was zu den eingetragenen Fehlerbalken führt. Die Kreuze sind eine Wiedergabe der Daten, die Azuma *et al.* an einer polykristallinen Probe bis  $T = 30$  K mit der Relaxationsmethode aufgenommen haben [Azuma99].

Schon in der direkten Auftragung von  $C$  gegen  $T$  lässt sich eine kleine Unregelmäßigkeit bei tiefen Temperaturen erahnen. Deutlicher kommt sie in einer Auftragung von  $C/T$  gegen  $T$  zum Vorschein (siehe Nebenbild). Auch in den Daten von Azuma *et al.* gibt es diese Anomalie, die dort aber weniger stark ausgeprägt ist. Der Anstieg von  $C/T$  bei den tiefsten Temperaturen in den Azuma-Daten ließ sich nicht reproduzieren; er wird für ein System mit einer Energielücke auch nicht erwartet.

## 4.6 Ursache der Tieftemperaturanomalie

Es ist inzwischen gelungen, eine konsistente und auch quantitativ zufriedenstellende Beschreibung der Tieftemperaturanomalien in der spezifischen Wärme und



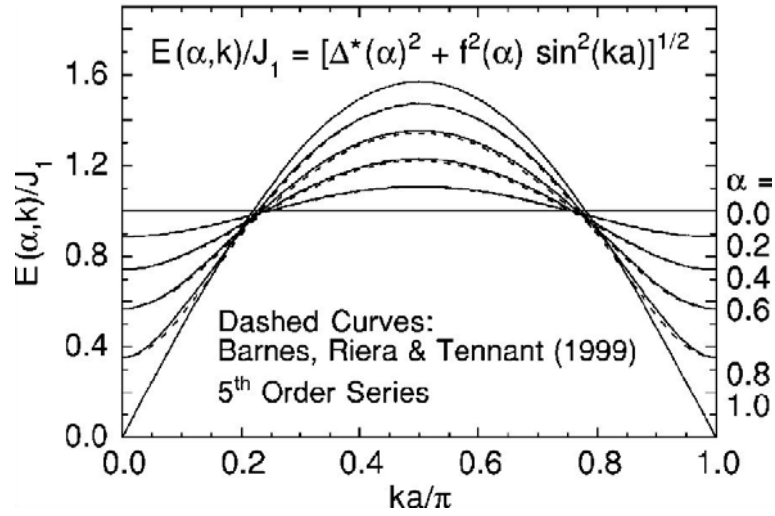
der thermischen Ausdehnung zu finden (siehe auch [Brühl07]). Entscheidend ist dabei, dass diese Beschreibung im Rahmen des Modells der alternierenden AF  $S=1/2$ -Spinkette möglich ist. Dabei kommt ein Aspekt dieses Modells zum Vorschein, der nur für schwach dimerisierte Ketten bedeutend ist und der in der Literatur bislang übersehen wurde, obwohl er — wie die thermischen Ausdehnungsmessungen in  $c$ -Richtung zeigen — enorme Auswirkungen haben kann.

Zunächst sollen die energetisch tiefstliegenden Zustände der alternierenden Spinkette näher beleuchtet werden. Der Grundzustand ist ein nicht-entarteter Singulettzustand ( $S = 0$ ). Im Falle isolierter Dimere ( $\tilde{\alpha} = 0$ ) bildet jedes Dimer ein einfaches, aus nur zwei Spins gebildetes Singulett, ohne von den benachbarten Dimeren beeinflusst zu werden. Mit anderen Worten: Der Grundzustand der Kette ist dann das direkte Produkt aus den Singulettzuständen der Dimere. Wenn die Zwischendimerkopplung  $J_2$  hinzukommt, wird der Grundzustand komplizierter, er ist dann vom RVB-Typ (*resonating-valence-bond*). Dabei handelt es sich um eine Überlagerung von Zuständen, bei denen die Spins auf verschiedene Weisen mit Nachbarspins zu Singulett gepaart sind [Liang88, Bühler01]. Die Korrelationslänge, die ein Maß dafür ist, über welche Entfernung hinweg die Ausrichtungen der Spins noch miteinander korreliert sind, ist endlich; es liegt also nur eine Nahordnung der Spins vor (Spinflüssigkeit).

Für isolierte Dimere sind die tiefstliegenden Anregungen Übergänge eines einzelnen Dimers vom Singulett- in einen der drei Triplettzustände mit  $S = 1$  (vgl. Abschnitt 2.4). Für  $\tilde{\alpha} > 0$  sind diese Triplettanregungen nicht mehr lokalisiert, sondern können sich von Dimer zu Dimer weiterbewegen und werden dann als Magnonen bezeichnet. Dies führt zu einer Dispersionsrelation  $E(k)$ , wobei  $k$  die Wellenzahl und  $E$  die Energie des Magnons bezogen auf den Grundzustand ist. Die Dispersionsrelation ist aufgrund der Diskretheit des Gitters — ähnlich wie für Phononen oder Bloch-Elektronen — periodisch mit der Periode  $\pi/a$ , wobei  $a$  der mittlere Spin-Spin-Abstand entlang der Kette ist.

Barnes *et al.* konnten mit Hilfe störungstheoretischer Methoden eine abbrechende Fourierreihenentwicklung  $E_B(k)$  als Näherung für die Dispersionsrelation angeben [Barnes99]. Der Entwicklungspunkt bzw. der ungestörte Fall ist dabei durch  $\tilde{\alpha} = 0$  gegeben.  $E_B(k)$  ist für  $\tilde{\alpha}$ -Werte von 0 bis 0,8 als gestrichelte Linie in Abb. 4.12 eingetragen. Die Dispersionsrelation hat für  $\tilde{\alpha} > 0$  ein Maximum bei  $k = \pi/2a$ , Minima bei  $k = 0$  und  $k = \pi/a$  und dazwischen in etwa Kosinusform. Der Wert, den die Dispersionsrelation im Minimum annimmt, entspricht offenbar der Energielücke  $\Delta$ . Für  $\tilde{\alpha} < 0,9$  stimmen die aus den  $E_B(k)$  berechneten Energielücken gut mit den Werten aus Abb. 4.6 überein, was auf einen geringen Fehler von  $E_B(k)$  in diesem Parameterbereich hinweist [Johnston00].

Für  $\tilde{\alpha} \approx 1$  wird diese Näherung aber ungültig. Das liegt daran, dass der Charakter des Grundzustands und der tiefstliegenden Anregungen für die homogene Kette ein anderer ist; die alternierende Kette zeigt für  $\tilde{\alpha} \rightarrow 1$  quantenkritisches Verhalten (siehe etwa [Klümper98] und die darin enthaltenen Referenzen). Die Ener-



**Abbildung 4.12:** Gestrichelte Linien (teilweise verdeckt): die in [Barnes99] gegebene Näherung  $E_B(k)$  für die Dispersionsrelation einer alternierenden AF  $S=1/2$ -Spinkette für verschiedene Werte des Alternierungsparameters  $\tilde{\alpha}$  ( $= \alpha$  im Bild) zwischen 0 und 0,8. Durchgezogene Linien: die Näherung  $E_J(k)$  aus [Johnston00] für  $0 \leq \tilde{\alpha} \leq 1$ , aus dieser Quelle wurde auch das Bild übernommen. Für  $\tilde{\alpha} = 1$  entspricht  $E_J(k)$  dem exakten Ergebnis aus [desCloizeaux62].

gielücke ist verschwunden, und die elementaren Anregungen sind nun paarweise auftretende Spinonen mit  $S = 1/2$  und nicht mehr Magnonen. Die in Abb. 4.12 für  $\tilde{\alpha} = 1$  eingetragene Kurve stellt die Unterkante eines Spinon-Kontinuums dar. Ihr einfacher funktionaler Zusammenhang,  $E_{CP}(k) = \pi/2 |\sin(ka)|$ , wurde bereits 1962 von Des Cloizeaux und Pearson gefunden [desCloizeaux62]. Besonders auffällig ist der Knick, den diese Kurve bei periodischer Fortsetzung an der Stelle  $k = 0$  zeigt.

Johnston *et al.* gelang es, einen einfachen Ausdruck für die Dispersionsrelation zu finden, der für  $\tilde{\alpha} < 0,9$  die Funktionen  $E_B(k)$  gut reproduziert, für  $\tilde{\alpha} = 1$  aber in das exakte Ergebnis  $E_{CP}(k)$  übergeht [Johnston00]. Er lautet

$$E_J(k) = J_1 \left[ \Delta^{*2} + f^2(\Delta^*) \sin^2(ka) \right]^{1/2}. \quad (4.9)$$

Dabei ist wieder  $\Delta^* = \Delta/J_1$  und  $f(\Delta^*)$  eine Funktion, die dafür sorgt, dass die Fläche unter  $E_J(k)$  unabhängig von  $\Delta^*$  ist, wie es auch für  $E_B(k)$  der Fall ist. Die  $E_J(k)$  sind ebenfalls in Abb. 4.12 als durchgezogene Linien eingezeichnet.

Die nächsthöheren Anregungen lassen sich als Zustände interpretieren, die aus zwei Magnonen gebildet werden. Da es verschiedene Möglichkeiten gibt, zwei Magnonen so zu kombinieren, dass sich ein Zustand mit einer vorgegebenen Wellenzahl  $k$  ergibt, entsteht ein Zwei-Magnon-Kontinuum. In Abb. 4.12 eingetragen

## 4.6 Ursache der Tieftemperaturanomalie

würde dieses für jeden  $k$ -Wert einen ganzen Bereich von Energien überstreichen. Außerdem sollten — wie schon in der Einleitung 4.1 erwähnt — neben dem Kontinuum auch *bound states* auftreten. Eine ausführlichere Diskussion der Anregungen der alternierenden Kette ist beispielsweise in [Schmidt04] zu finden.

Die Form der Ein-Magnon-Dispersionsrelation  $E(k)$  legt nun folgende Erklärung der Tieftemperaturanomalie nahe: In der Nähe des Minimums, wo die Dispersion flach ist, befinden sich viele Zustände mit annähernd gleicher Energie. Für  $T \approx \Delta/k_B$  sollte also die Entropie  $S^{\text{mag}}$  eine verhältnismäßig große Temperaturabhängigkeit aufweisen und dementsprechend auch die spezifische Wärme  $C^{\text{mag}}$  eine Anomalie zeigen. Diese kann aber nur dann deutlich sichtbar werden, wenn die beiden durch  $\Delta$  und  $J_1$  definierten Energieskalen weit genug voneinander entfernt sind, also für eine schwach dimerisierte Kette. Andernfalls würde der zu  $\Delta$  korrespondierende Beitrag von dem Hauptmaximum bei  $T \approx J_1/k_B$  verdeckt werden.

Diese Hypothese lässt sich anhand eines einfachen Modells überprüfen, welches allein auf der Dispersionsrelation  $E(k)$  beruht und alle höheren Anregungen als unabhängige Überlagerung einzelner Magnonen approximiert. Das Hauptproblem bei der Aufstellung eines solchen Modells ist die Berücksichtigung der endlichen magnetischen Entropie von  $k_B \ln 2$  pro Spin für  $T \rightarrow \infty$ . Die korrekte Herangehensweise wäre eigentlich eine Beschreibung der Magnonen als bosonische Teilchen, wobei die sogenannte *hard-core*-Abstoßung (auch als „kinematische Wechselwirkung“ bezeichnet) verhindert, dass ein und dasselbe Dimer zweimal in einen Triplettzustand angeregt wird. Vereinfachend kann man diese Bedingung, welche die Zahl der Anregungen begrenzt, vom Orts- in den reziproken Raum verlagern. Ein in diese Richtung gehender Ansatz wurde in [Troyer94] aufgestellt: Die Magnonen werden weiterhin als Bosonen betrachtet, wobei deren Ununterscheidbarkeit allerdings vernachlässigt wird. Die endliche Hochtemperaturentropie wird durch Wichtungsfaktoren in der Zustandssumme erzielt.

In [Johnston00] wird ein anderer Weg beschritten. Dabei werden die Magnonen als Fermionen behandelt: Geht man von einer Kette mit großer aber endlicher Länge aus ( $N$  Spins), führen periodische Randbedingungen zu diskreten  $k$ -Werten mit Abstand  $\Delta k = 2\pi/Na$ . Für jeden dieser  $k$ -Werte liegt nun *entweder* keine Anregung ( $S = 0$ ) oder ein Magnon ( $S = 1$ ) mit einer der drei Spinausrichtungen  $S_z = 1, 0$  oder  $-1$  vor. Dieser Ansatz führt zwanglos zur richtigen Hochtemperaturentropie und entspricht — was die Berechnung thermodynamischer Größen angeht — einem Modell, bei dem das System aus  $N/2$  isolierten Dimeren besteht, deren Energielücken für die Anregung vom Singulett- in den Triplettzustand gemäß der Dispersionsrelation  $E(k)$  verteilt sind. Für die freie Energie  $F^{\text{mag}}$  in diesem Modell, das hier mit IMA (für „*independent magnon approximation*“) abgekürzt wird, gilt:

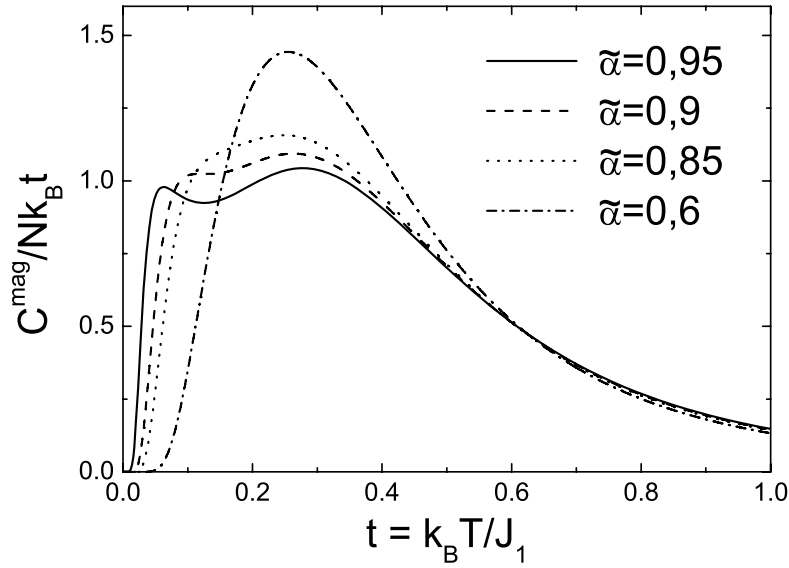
$$\frac{F^{\text{mag}}}{N} = -\frac{a}{2\pi\beta} \int_{-\pi/2a}^{\pi/2a} \ln \left( 1 + e^{-\beta E(k)} [1 + 2 \cosh(\beta g \mu_B B)] \right) dk \quad (4.10)$$

mit  $\beta = 1/k_B T$ . Die Aufspaltung der Triplets im Magnetfeld ist schon mitberücksichtigt. Das Integral auf der rechten Seite lässt sich numerisch auswerten. Aus der freien Energie lassen sich sodann alle anderen thermodynamischen Größen wie die Suszeptibilität oder die spezifische Wärme berechnen, welche ja Ableitungen der freien Energie sind. Die numerische Ungenauigkeit spielt dabei im Vergleich zu dem Fehler, der aus den vereinfachenden Annahmen des Modells herrührt, keine Rolle. In [Johnston00] wird behauptet, dass eine mit diesem fermionischen Ansatz berechnete Suszeptibilität den genaueren, mit aufwändigeren Methoden erzielten Ergebnissen insbesondere im Tieftemperaturbereich näher kommt als der bosonische Ansatz aus [Troyer94]. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit auch für die spezifische Wärme festgestellt, wobei die weiter unten erläuterten T-DMRG-Rechnungen als Bezugspunkt dienten.

Abb. 4.13 zeigt Ergebnisse des IMA-Modells für die durch die Temperatur geteilte spezifische Wärme für verschiedene Alternierungsparameter ( $B = 0$ ). Dabei wurde für  $E(k)$  die Dispersionsrelation 4.9 eingesetzt. Offensichtlich kann dieses einfache Modell das Zustandekommen der Tieftemperaturanomalie im schwach dimerisierten Fall tatsächlich zumindest qualitativ erklären. Mit abnehmendem  $\tilde{\alpha}$  verschiebt sich die Anomalie wie erwartet zu höheren Temperaturen und verliert an Signatur. Bei  $\tilde{\alpha} = 0,6$  ist sie schon nicht mehr zu erkennen. Ein Vergleich mit Abb. 4.8 zeigt, dass bei etwa der gleichen Temperatur die Suszeptibilität eine Schulter zeigt. Diese Schulter verschiebt sich ebenfalls mit abnehmendem  $\tilde{\alpha}$  zu höheren Temperaturen und ist ab  $\tilde{\alpha} \approx 0,7$  nicht mehr wahrzunehmen. Anscheinend haben die beiden Effekte in  $C^{\text{mag}}(T)$  und  $\chi(T)$  die gleiche Ursache.

Die Schulter in der Suszeptibilität lässt sich auch wie folgt begründen: Für die homogene Kette strebt  $\chi(T)$  für  $T \rightarrow 0$  gegen einen konstanten Wert ( $1/\pi^2$  in der Auftragung aus Abb. 4.8 [Griffiths64]). Liegt  $\tilde{\alpha}$  sehr nahe bei Eins, so entsprechen die thermodynamischen Eigenschaften für höhere Temperaturen denjenigen der homogenen Kette. Die Energielücke, die sich aufgrund der schwachen Dimerisierung aufgetan hat, wird erst bei sehr tiefen Temperaturen spürbar, was zu dem abrupten Abfall von  $\chi(T)$  führt. Wie die Kurve für  $\tilde{\alpha} = 0,95$  in Abb. 4.13 zeigt, scheint auch  $C^{\text{mag}}(T)/T$  für  $T \rightarrow 0$  zunächst gegen einen konstanten Wert zu laufen. Auch dies entspricht der Erwartung für eine homogene Kette (Grenzwert  $2/3$  in der gewählten Auftragung [Babujian83]). Im Unterschied zur Suszeptibilität durchläuft  $C^{\text{mag}}(T)/T$  aus Gründen der Entropieerhaltung jedoch noch ein Maximum vor dem Abfall auf Null aufgrund der Energielücke.

Da das IMA-Modell die Wechselwirkungen zwischen den Magnonen entweder gar nicht oder — wie im Falle der oben angesprochenen kinematischen Wechselwirkungen — nur durch eine grobe Korrektur berücksichtigt, muss man mit

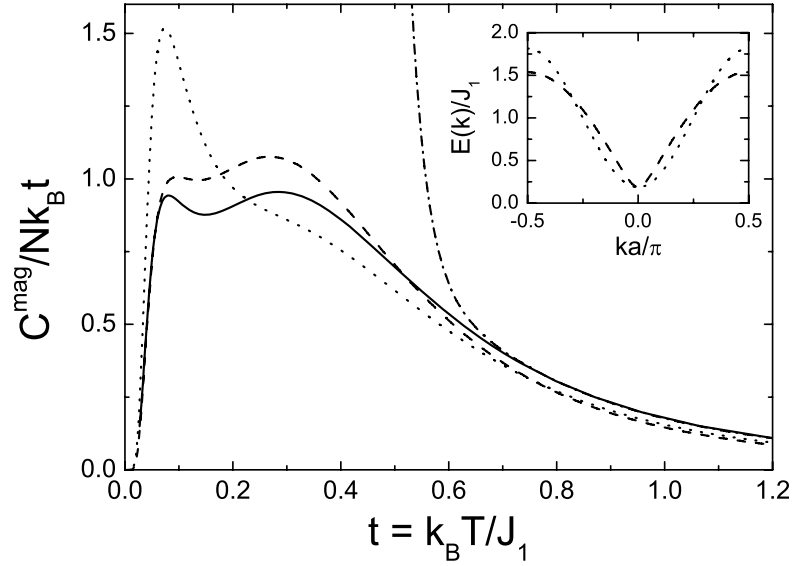


**Abbildung 4.13:** Quotient aus der spezifischen Wärme der alternierenden AF  $S=1/2$ -Spinkette und der Temperatur für verschiedene Werte des Alternierungsparameters  $\tilde{\alpha}$  im IMA-Modell.

einem gewissen Fehler der mit diesem Modell berechneten thermodynamischen Größen rechnen. Um eine möglichst zuverlässige Beschreibung der Messdaten zu erhalten, sind genauere Ergebnisse für die freie Energie der alternierenden Spinkette erforderlich. Daher wurde eine Zusammenarbeit mit der Theoriegruppe um A. Klümper an der Bergischen Universität Wuppertal ins Leben gerufen. Dabei wurden von S. Glocke aus dieser Gruppe zu den von experimenteller Seite abgeschätzten Werten des Alternierungsparameters T-DMRG-Rechnungen durchgeführt.<sup>4</sup>

Mit Hilfe des T-DMRG-Verfahrens (Transfermatrix-Dichtematrix-Renormierungsgruppe) lassen sich die freie Energie und damit auch alle abgeleiteten thermodynamischen Größen berechnen. Ein großer Vorteil besteht darin, dass nicht von vornherein eine Kette endlicher Länge betrachtet wird, wie es etwa bei dem Verfahren geschieht, dass als exakte Diagonalisierung bezeichnet wird. Dort werden für kleine Ketten der typischen Länge  $N = 10-20$  die exakten Eigenzustände des Hamiltonoperators bestimmt und daraus die thermodynamischen Größen

<sup>4</sup>Für eine echte Anpassung der berechneten Ergebnisse an die Daten mit  $\tilde{\alpha}$  als Anpassungsparameter ist die T-DMRG-Methode zu zeitintensiv.



**Abbildung 4.14:** Quotient aus der spezifischen Wärme der alternierenden AF  $S=1/2$ -Spinkette ( $\tilde{\alpha} = 0,916$ ) und der Temperatur, berechnet mit verschiedenen Modellen: T-DMRG (—), IMA (---) unter Verwendung der realistischen Dispersionsrelation aus Gleichung 4.9, IMA (···) mit einer kosinusförmigen Dispersionsrelation, Hochtemperaturentwicklung (— · —) gemäß Gleichung 4.7 mit  $n_{\max} = l_{\max} = 18$ . Die beiden im IMA-Modell verwendeten Dispersionsrelationen sind im Nebenbild gezeigt (entsprechender Linientyp).

ermittelt. Der thermodynamische Limes ( $N \rightarrow \infty$ ) muss dann aus einer Extrapolation abgeschätzt werden, was insbesondere für tiefe Temperaturen zu großen Fehlern führen kann. Die T-DMRG-Methode begrenzt die Kettenlänge nicht, sondern vernachlässigt stattdessen Zustände mit geringem statistischen Gewicht. Sie führt auch noch für tiefe Temperaturen zu zuverlässigen Ergebnissen, was natürlich bei der Beschreibung der Tieftemperaturanomalie in HP-VOPO von Vorteil ist. Bei allen in dieser Arbeit gezeigten T-DMRG-Rechnungen wurden 64 Zustände beibehalten und die sogenannte Trotter-Suzuki-Abbildung benutzt. Näheres findet sich etwa in [Wang97, Sirker02, Brühl07].

Abb. 4.14 zeigt einen Vergleich zwischen den T-DMRG-Ergebnissen und dem IMA-Modell für die Größe  $C^{\text{mag}}(T)/T$  ( $\tilde{\alpha} = 0,916$ ). Man erkennt eine nahezu perfekte Übereinstimmung bis  $t = k_B T / J_1 \approx 0,06$ , falls die realistische Dispersionsrelation im IMA-Modell verwendet wird. Dies ist verständlich, da bei so tie-

fen Temperaturen die Magnonendichte sehr klein ist und die Wechselwirkungen zwischen den Magnonen noch keine große Rolle spielen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zustand in der Nähe des Minimums der Dispersionsrelation von einem Magnon besetzt ist, ist im Grenzfall tiefer Temperaturen unabhängig von der angewendeten Statistik (bosonisch oder fermionisch) durch  $\exp(-\Delta^*/t)$  gegeben. Für  $\delta = 0,044$  ist  $\Delta^* = 0,186$  und es ergibt sich bei  $t = 0,06$  eine Besetzungswahrscheinlichkeit von nur 4,5 %. Oberhalb dieser Temperatur treten relative Abweichungen von etwa 10 % auf; die Tieftemperaturanomalie bleibt aber auch in den T-DMRG-Daten bestehen. Das IMA-Modell überschätzt die spezifische Wärme bis  $t \approx 0,6$  und muss für hohe Temperaturen daher unterhalb der T-DMRG-Kurve liegen, da beide Modelle für  $T \rightarrow \infty$  die korrekte Entropie liefern (vgl. Gleichung 2.7). Die Zuverlässigkeit der T-DMRG-Daten speziell für hohe Temperaturen wird in der Abbildung durch einen Vergleich mit der Hochtemperarentwicklung aus Gleichung 4.7 bestätigt.

Berücksichtigt man den vergleichsweise geringen Aufwand, liefert das IMA-Modell eine recht gute Beschreibung der spezifischen Wärme. Dies gilt allerdings nur, wenn die realistische Dispersionsrelation  $E_J(k)$  aus Gleichung 4.9 eingesetzt wird, wie Abb. 4.14 ebenfalls aufzeigt. Für eine hypothetische kosinusförmige Dispersion,  $E_{\cos}(k) = J_1(1 - (1 - \Delta^*) \cos 2ka)$ , die dieselbe Energielücke und denselben Mittelwert wie  $E_J(k)$  hat, wird die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen stark überschätzt. Dies liegt an dem viel breiteren Minimum in  $E_{\cos}(k)$  (siehe Nebenbild). Gerade die Tieftemperaturanomalie ist also sensitiv auf die besondere Form der Magnonendispersion.

## 4.7 Ein erweitertes Grüneisenmodell

Der Vergleich der Abbildungen 4.9 und 4.14 zeigt, dass offenbar keine einfache Proportionalität gemäß der Grüneisenbeziehung 2.12 zwischen den magnetischen Beiträgen zur thermischen Ausdehnung und zur spezifischen Wärme vorliegt.<sup>5</sup> Besonders klar lässt sich dies anhand von  $\alpha_c(T)$  ansehen, wo der phononische Beitrag klein ist. Die Tieftemperaturanomalie ist hier in Relation zu dem Beitrag, der bei etwa 60 K dominiert, um ein Vielfaches stärker ausgeprägt, als dies bei  $C^{\text{mag}}(T)$  der Fall ist, und hat sogar ein anderes Vorzeichen als dieser Beitrag.

Für die magnetischen Beiträge lässt sich die Gültigkeit der bekannten Grüneisenbeziehung unter folgenden Annahmen herleiten [White62]:

- Es kommt nur eine einzige magnetische Energieskala bzw. Austauschkonstante  $J$  vor. In diesem Fall hat die magnetische Entropie die Gestalt  $S^{\text{mag}}(T, J) = S^{\text{mag}}(t)$  mit  $t = T/J$ .

---

<sup>5</sup>Trägt man in Abb. 4.14  $C^{\text{mag}}(T)$  statt  $C^{\text{mag}}(T)/T$  auf, tritt die Tieftemperaturanomalie weitaus weniger deutlich hervor.

#### 4 Die alternierende Spinkette HP-VOPO

- $J$  hängt nur vom Volumen  $V$  und nicht *explizit* (bei konstant gehaltenem  $V$ ) von der Temperatur ab. Dass sich mit den geometrischen Abmessungen die relevanten Bindungslängen und -winkel ändern können und damit auch der Wert der Austauschkonstante, ist offensichtlich (*exchange striction*-Mechanismus). Eine explizite Abhängigkeit von der Temperatur könnte etwa durch eine gegenseitige Beeinflussung der Magnonen und der Phononen begründet sein. Dann wäre ein „effektives“  $J$  von der Zahl der angeregten Phononen und damit von der Temperatur abhängig [Uhrig01].

Unter diesen Bedingungen ergibt sich aus Gleichung 2.9:

$$\beta^{\text{mag}} = -\frac{\kappa_T}{J} \frac{dJ}{dV} \cdot \underbrace{\frac{T}{J} \frac{dS^{\text{mag}}}{dt}}_{C^{\text{mag}}} = \frac{\kappa_T}{V} \Gamma^{\text{mag}} C^{\text{mag}} \quad (4.11)$$

mit dem magnetischen Grüneisenparameter  $\Gamma^{\text{mag}} = -d \ln J / d \ln V$ .

Die alternierende Spinkette wird hingegen durch zwei Austauschkonstanten beschrieben. Statt  $J_1$  und  $J_2$  werden im Folgenden  $J_1$  und  $\Delta^*$  benutzt. Es gilt  $S^{\text{mag}}(T, J_1, \Delta^*) = S^{\text{mag}}(t, \Delta^*)$  mit  $t = T/J_1$ . Diese Skaleninvarianz der magnetischen Entropie folgt daraus, dass bei einer Multiplikation der beiden Austauschkonstanten und der Temperatur um denselben Faktor  $S^{\text{mag}}$  gleich bleiben muss. Hängen auch nun wieder  $J_1$  und  $\Delta^*$  nur von  $V$  und nicht explizit von  $T$  ab, ergibt sich ganz analog

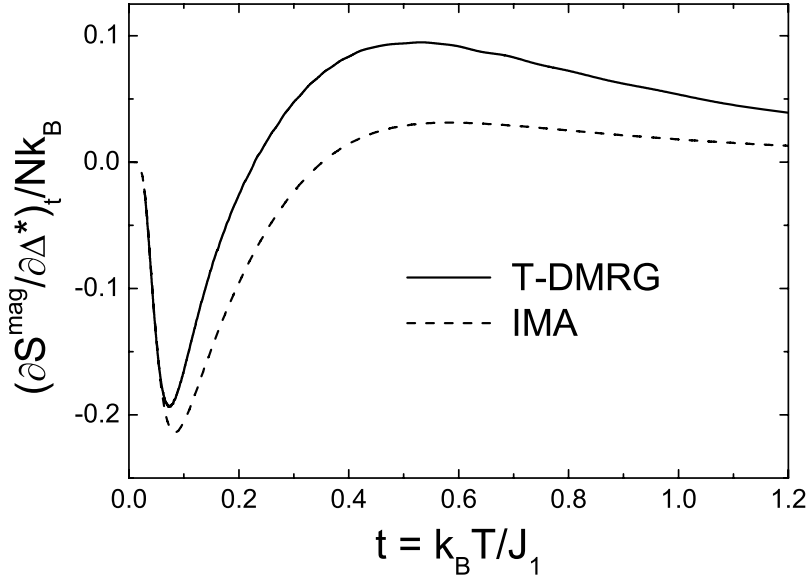
$$\beta^{\text{mag}} = \frac{\kappa_T}{V} \left( \Gamma^{J_1} C^{\text{mag}} - \Delta^* \Gamma^{\Delta^*} \left( \frac{\partial S^{\text{mag}}}{\partial \Delta^*} \right)_t \right) \quad (4.12)$$

mit *zwei* magnetischen Grüneisenparametern  $\Gamma^{J_1} = -d \ln J_1 / d \ln V$  und  $\Gamma^{\Delta^*} = -d \ln \Delta^* / d \ln V$ . Es sei betont, dass sich diese Formel im Prinzip auf alle, also z. B. auch dreidimensionale Systeme übertragen lässt, die durch zwei Austauschkonstanten bestimmt sind.  $J_1$  kann ein beliebiger Parameter sein, der sich bei einer Ver- $k$ -fachung beider Austauschkonstanten ebenfalls ver- $k$ -facht, während  $\Delta^*$  dabei unverändert bleiben muss. Auch die Verallgemeinerung der Beziehung auf mehr als zwei Austauschkonstanten bereitet keinerlei Probleme.

Gleichung 4.12 beschreibt nur den Volumenausdehnungskoeffizienten. Die Erweiterung auf die linearen Ausdehnungskoeffizienten führt im Allgemeinen zu einer ungleich komplizierteren Beziehung, in der die Anisotropie sowohl der magnetischen Grüneisenparameter als auch der elastischen Eigenschaften Berücksichtigung findet (siehe Anhang A). Wenn aber die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Grüneisenparameter, der elastischen Konstanten und des Volumens gegenüber der von  $C^{\text{mag}}$  und  $(\partial S^{\text{mag}} / \partial \Delta^*)_t$  vernachlässigbar ist, lassen sich sowohl die linearen als auch der Volumenausdehnungskoeffizient durch einen Ansatz der Form

$$\alpha_i = \gamma_i^{J_1} C^{\text{mag}} + \gamma_i^{\Delta^*} \left( \frac{\partial S^{\text{mag}}}{\partial \Delta^*} \right)_t + \gamma_i^{\text{ph}} C^{\text{ph}} \quad (4.13)$$





**Abbildung 4.15:** Die Ableitung der magnetischen Entropie nach  $\Delta^*$  bei konstantem  $T$  und  $J_1$  für die alternierende AF  $S=1/2$ -Spinkette an der Stelle  $\delta = 0,042$  (entspricht  $\tilde{\alpha} = 0,919$  bzw.  $\Delta^* = 0,180$ ), berechnet mit dem T-DMRG- und dem IMA-Modell.

beschreiben, mit temperaturunabhängigen Vorfaktoren  $\gamma_i^k$  ( $k = \Delta^*, J_1, \text{ph}$ ). Dabei wurden zusätzlich konstante phononische Grüneisenparameter vorausgesetzt.

Die Besonderheit dieses Resultats liegt darin, dass nun *keine* Proportionalität mehr zwischen den magnetischen Beiträgen zu thermischer Ausdehnung und spezifischer Wärme angenommen wird. Stattdessen taucht ein weiterer Term proportional zu  $(\partial S^{\text{mag}} / \partial \Delta^*)_t$  auf. Es sei betont, dass diese Größe nicht durch Messungen der spezifischen Wärme zugänglich ist. Nach unserem Wissen ist dies das erste Beispiel, wo das Ausdehnungsverhalten eines Systems mit zwei magnetischen Energieskalen in dieser Weise analysiert wird. Eine solche Analyse setzt eine hinreichend genaue Kenntnis von  $C^{\text{mag}}$  und  $(\partial S^{\text{mag}} / \partial \Delta^*)_t$  voraus, was in vielen Systemen nur mit solch ausgefeilten und rechenzeitintensiven Methoden wie T-DMRG möglich ist.

Die Größe  $(\partial S^{\text{mag}} / \partial \Delta^*)_t$  kann sowohl im T-DMRG- als auch im IMA-Modell durch einfache numerische Ableitung ermittelt werden, indem man die magnetische Entropie für zwei dicht benachbarte Werte von  $\Delta^*$  berechnet. Zusätzlich zu den bereits vorhandenen T-DMRG-Daten für  $\delta_1 = 0,044$  wurden zunächst weitere Rechnungen für  $\delta_2 = 0,040$  durchgeführt und daraus

$$\left(\frac{\partial S^{\text{mag}}}{\partial \Delta^*}\right)_t \approx \frac{S^{\text{mag}}(t, \delta_1) - S^{\text{mag}}(t, \delta_2)}{\Delta^*(\delta_1) - \Delta^*(\delta_2)} \quad (4.14)$$

bestimmt. Bei den entsprechenden IMA-Rechnungen führt eine Verkleinerung des Abstandes  $\Delta\delta = \delta_1 - \delta_2$  zu keiner nennenswerten Änderung des Ergebnisses, so dass man wohl auch beim T-DMRG-Modell davon ausgehen kann, dass man mit Gleichung 4.14 der Entropieableitung ( $\Delta\delta \rightarrow 0$ ) hinreichend nahe kommt.

In Abb. 4.15 ist das so erhaltene  $(\partial S^{\text{mag}}/\partial \Delta^*)_t$  für die beiden Modelle gezeigt. Offensichtlich kommt die Tieftemperaturanomalie in dieser Größe sehr viel deutlicher zum Vorschein als in der spezifischen Wärme. Erst dadurch wird es mit Hilfe der Anpassung aus Gleichung 4.13 möglich, die thermischen Ausdehnungsdaten zu beschreiben (siehe nächster Abschnitt). Wie schon in der spezifischen Wärme (Abb. 4.14) stimmen die Resultate beider Modelle bei tiefen Temperaturen sehr gut überein, während bei höheren Temperaturen Abweichungen auftreten. Die Lage des Minimums von  $(\partial S^{\text{mag}}/\partial \Delta^*)_t$  auf der Temperaturachse und auch dessen Tiefe werden im IMA-Modell etwas überschätzt.

## 4.8 Anpassung von T-DMRG-Rechnungen an die Messdaten

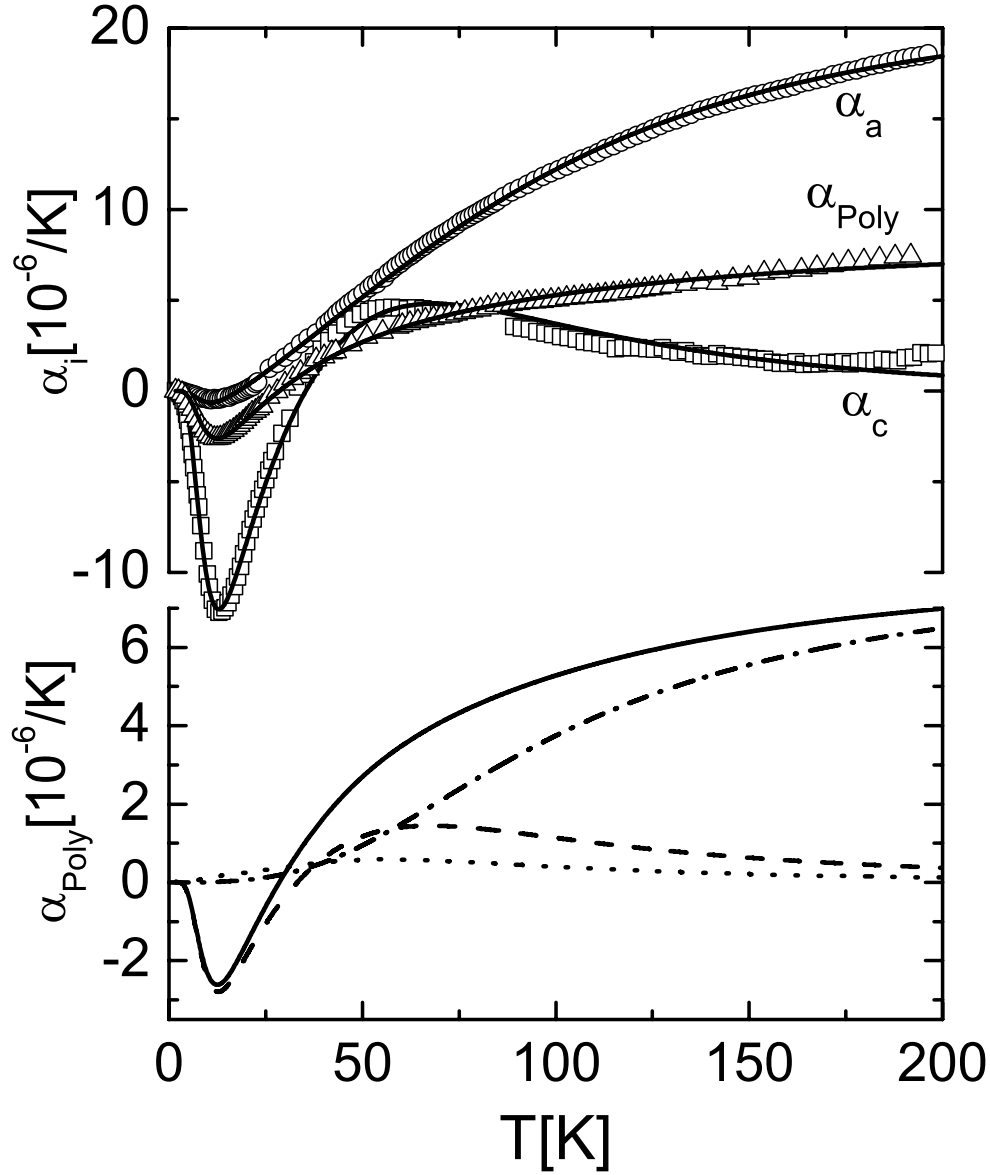
In diesem Abschnitt wird versucht, die Messdaten quantitativ mit Hilfe der T-DMRG-Rechnungen zu beschreiben. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der thermischen Ausdehnung, in der die Tieftemperaturanomalie besonders deutlich hervortritt.

Das Minimum der T-DMRG-Kurve in Abb. 4.15 liegt bei  $t_{\text{min}} = 0,072$ . Mit den Werten für  $J_1$  aus Tabelle 4.1 entspricht dies einer Temperatur von  $T_{\text{min}} \approx 9$  K, circa 30 % geringer als der in der thermischen Ausdehnung gemessene Wert. Da  $J_1$  durch das Maximum in der Suszeptibilität im Wesentlichen festgelegt ist (siehe Abb. 4.8), bleibt nur eine Verkleinerung des Alternierungsparameters  $\tilde{\alpha}$ , um eine bessere Anpassung an die thermischen Ausdehnungsdaten zu erzielen. Daher wurden weitere T-DMRG-Rechnungen für kleinere  $\tilde{\alpha}$  durchgeführt.

Der obere Teil von Abb. 4.16 zeigt Anpassungen gemäß Gleichung 4.13 an die thermischen Ausdehnungsdaten. Für  $C^{\text{mag}}$  und  $(\partial S^{\text{mag}}/\partial \Delta^*)_t$  wurden dabei T-DMRG-Ergebnisse mit  $\tilde{\alpha} = 0,873$  und für  $C^{\text{ph}}$  ein Debye-Ansatz verwendet. Anpassungsparameter waren neben den Vorfaktoren  $\gamma_i^k$ , die natürlich für alle drei Kurven unterschiedlich sein dürfen, die Debye-Temperatur  $\theta_D$  und  $J_1$ .<sup>6</sup> Um den Schwerpunkt auf eine möglichst gute Beschreibung der Tieftemperaturanomalie zu legen, wurde dieser Bereich in der Anpassungsprozedur höher gewichtet

---

<sup>6</sup>Eine Variation von  $J_1$  in der Anpassung ist wegen  $S^{\text{mag}}(T, J_1, \Delta^*) = S^{\text{mag}}(T/J_1, \Delta^*)$  — entsprechend für  $C^{\text{mag}}$  und  $(\partial S^{\text{mag}}/\partial \Delta^*)_t$  — ohne weitere T-DMRG-Rechnungen möglich.



**Abbildung 4.16:** Oberes Bild: Anpassungen (—) an die thermischen Ausdehnungsmessungen am HP-VOPO-Einkristall ( $a$ - und  $c$ -Achse) und am Polykristall gemäß dem im Haupttext beschriebenen Verfahren; die Anpassungsparameter sind Tabelle 4.3 zu entnehmen. Das untere Bild zeigt die Beiträge in der Anpassung (—) an die polykristalline Ausdehnung: Beitrag ( $\cdots$ ) proportional zu  $C^{\text{mag}}$ , Beitrag ( $---$ ) proportional zu  $(\partial S^{\text{mag}}/\partial \Delta^*)_t$ , Beitrag ( $- \cdot -$ ) proportional zu  $C^{\text{ph}}$ .

**Tabelle 4.3:** Die Debye-Temperatur, die Austauschkonstanten zusammen mit einigen abgeleiteten Größen und die Vorfaktoren  $\gamma_i^k$  gemäß Gleichung 4.13 aus den Anpassungen in Abb. 4.16. Die  $\gamma_i^k$  sind in der Einheit  $10^{-8}$  mol/J gegeben.

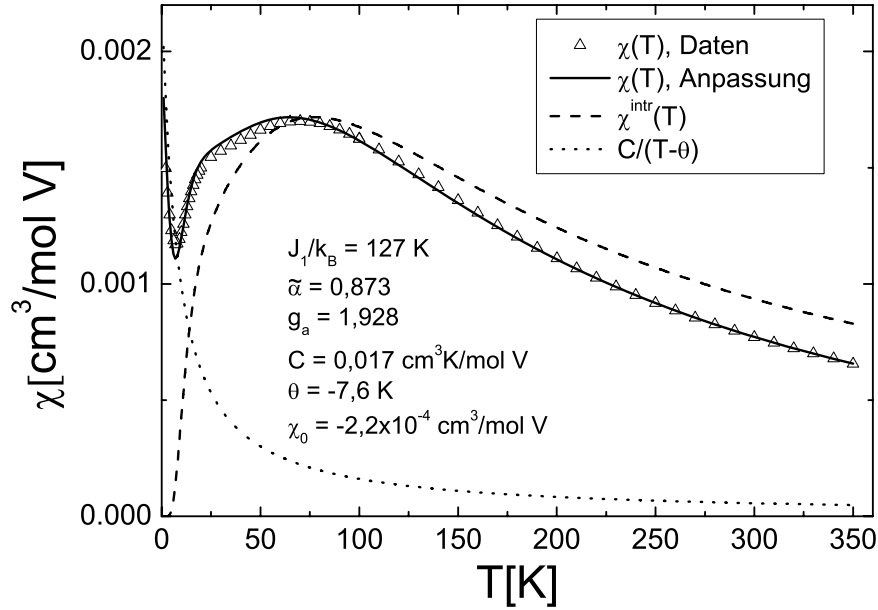
$\theta_D$	426 K		$\alpha_c$	$\alpha_a$	$\alpha_{\text{Poly}}$
$J_1/k_B$	127 K	$\gamma_i^{J_1}$	-20	36	9,9
$J_2/k_B$	111 K	$\gamma_i^{\Delta^*}$	369	38	88
$J/k_B$	119 K	$\gamma_i^{\text{ph}}$	-0,18	6,8	2,5
$\tilde{\alpha}$	0,873				
$\delta$	0,068				
$\Delta/k_B$	31,8 K				
$\Delta^*$	0,251				

(Wichtungsfaktor 5 für  $T < 27$  K). Es ergeben sich die in Tabelle 4.3 aufgelisteten Parameter.  $\tilde{\alpha}$  ist fast identisch zu dem Wert, der aus einer reinen Suszeptibilitätsanpassung folgt (rechte Spalte von Tabelle 4.1), während  $J_1$  etwa 10 K geringer ist.

Der untere Teil der Abb. 4.16 zeigt am Beispiel der Messung am Polykristall die einzelnen Beiträge in der Anpassung. Bei tiefen Temperaturen bis hinauf zu etwa 60 K dominiert der zu  $(\partial S^{\text{mag}}/\partial \Delta^*)_t$  proportionale Anteil und danach der phononische Beitrag. Der zu  $C^{\text{mag}}$  proportionale Anteil wird hier kaum benötigt, was daran liegt, dass das Maximum in der spezifischen Wärme bei  $t \approx 0,5$  bzw.  $T \approx 60$  K auch in  $(\partial S^{\text{mag}}/\partial \Delta^*)_t$  deutlich auftritt (siehe Abb. 4.15).<sup>7</sup> Wie man an den Vorfaktoren  $\gamma_i^k$  aus Tabelle 4.3 ablesen kann, ist das Gewicht der einzelnen Beiträge aber stark richtungsabhängig.

Das Ziel einer guten Beschreibung der Tieftemperaturanomalie wurde offensichtlich erreicht. Das Maximum in  $\alpha_c$  ist in der Anpassung um etwa 10 K zu höheren Temperaturen verschoben. Eine bessere Anpassung in diesem Bereich ist mit einem kleineren  $J_1$  möglich, wobei gleichzeitig  $\tilde{\alpha}$  weiter verkleinert werden muss, damit die Tieftemperaturanomalie weiterhin richtig beschrieben wird. Ein kleineres  $J_1$  führt aber dazu, dass sich die Qualität der weiter unten gezeigten Suszeptibilitätsanpassung deutlich verschlechtert. Die in Tabelle 4.3 angegebenen Austauschkonstanten stellen also einen Kompromiss zwischen der Anpassung an die thermischen Ausdehnungs- und die Suszeptibilitätsdaten dar, und daher sollte man auch  $J_1$  und  $\tilde{\alpha}$  mit einem entsprechend großen Fehlerbalken versehen ( $\pm 10$  K für  $J_1$  bzw.  $\pm 0,015$  für  $\tilde{\alpha}$ ). Viel genauer ist dagegen die Energielücke  $\Delta$  durch diese Anpassungen festgelegt, da sie im Wesentlichen allein durch die

<sup>7</sup>Das Maximum in  $\partial S^{\text{mag}}/\partial \Delta^*$  bei  $t \approx 0,5$  verschwindet übrigens, wenn in der partiellen Ableitung statt  $t = k_B T/J_1$  die Größe  $\bar{t} = k_B T/J$  konstant gehalten wird.



**Abbildung 4.17:** Gemessene magnetische Suszeptibilität ( $\triangle$ ) eines HP-VOPO-Einkristalls ( $B \parallel a$ ,  $B = 4$  T); Anpassung (—) an die Daten gemäß Gleichung 4.15 ( $J_1$ ,  $\tilde{\alpha}$  und  $g_a$  vorgegeben,  $C$ ,  $\theta$  und  $\chi_0$  variabel);  $\chi^{\text{intr}}(T)$  (---) in dieser Anpassung; Beitrag (...) durch magnetische Verunreinigungen.

Lage des Minimums in der thermischen Ausdehnung bestimmt wird. Selbst bei Verwendung deutlich abweichender  $\tilde{\alpha}$ -Werte in der Anpassung ändert sich  $\Delta$  nur um  $\pm 0,5$  K.

Abb. 4.17 zeigt magnetische Suszeptibilitätsdaten, die mit dem SQUID am gleichen Einkristall gemessen wurden ( $m = 12,74$  mg,  $T = 2\text{--}350$  K), an dem auch die thermischen Ausdehnungsdaten gewonnen wurden. Das Magnetfeld war dabei entlang der  $a$ -Achse, also senkrecht zur Kettenrichtung orientiert. Folgende Funktion wurde an die Daten angepasst:

$$\chi(T) = \chi^{\text{intr}}(T) + \frac{C}{T - \theta} + \chi_0. \quad (4.15)$$

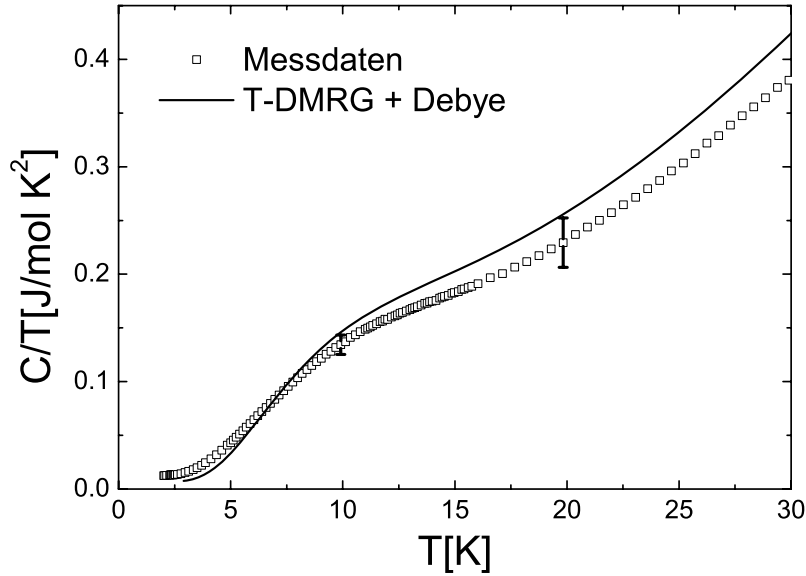
Der intrinsische Beitrag  $\chi^{\text{intr}}(T)$  wird mit Hilfe der Funktion  $\chi^*(t, \tilde{\alpha})$  berechnet (Gleichung 4.5). Der zweite Summand entspricht einem Curie-Weiss-Gesetz zur Beschreibung des Beitrags, der von magnetischen „Verunreinigungen“ stammt. Die Verunreinigungen müssen nicht unbedingt magnetische Fremdatome sein. Der größte Beitrag zu diesem Term kommt wahrscheinlich entweder von Vanadiumionen, die im Kristall in einer paramagnetischen Fremdphase unterhalb der Detektionsgrenze der Pulverdiffraktometrie eingebaut sind, oder von Spinketten

endlicher Länge mit ungeradzahlig vielen Spins. Eine solche Kette kann man grob vereinfacht als eine Kette mit geradzahlig vielen Spins betrachten, an deren einem Ende sich zusätzlich ein einzelner freier Spin befindet. Ist die durchschnittliche Kettenlänge zu klein, etwa aufgrund von Defektstellen im Kristall, kann so ein beträchtlicher paramagnetischer Beitrag entstehen.  $\chi_0$  ist schließlich ein temperaturunabhängiger Beitrag aufgrund des orbitalen Magnetismus (Diamagnetismus, Van Vleck-Paramagnetismus).

Als g-Faktor wurde der in [Saito00] mittels ESR-Messungen bestimmte Wert  $g_a = 1,928$  vorgegeben und für  $J_1$  und  $\tilde{\alpha}$  wurden die Werte aus Tabelle 4.3 verwendet. Freie Anpassungsparameter waren also noch  $C$ ,  $\theta$  und  $\chi_0$ . Die Anpassung an die Messdaten, der intrinsische und der Verunreinigungsbeitrag und die Anpassungsparameter sind ebenfalls in Abb. 4.17 zu sehen. Trotz kleinerer Abweichungen gibt die angepasste Kurve die wesentlichen Aspekte der Messkurve sehr gut wieder, nämlich die Schulter bei etwa 20 K und das Maximum bei etwa 70 K. Lässt man die thermischen Ausdehnungsmessungen außer Acht und eine Variation von  $J_1$  und  $\tilde{\alpha}$  zu, erhält man  $J_1/k_B = 134$  K und  $\tilde{\alpha} = 0,864$ .  $J_1$  liegt dann näher am ebenfalls über Suszeptibilitätsanpassungen bestimmten Wert aus [Johnston01], vgl. Tabelle 4.1.

Nimmt man an, dass ausschließlich paramagnetische  $V^{4+}$ -Ionen mit  $S = 1/2$  für den Verunreinigungsbeitrag verantwortlich sind, benötigt man 4,6 % der in HP-VOPO vorhandenen Vanadiumatome, um den erhaltenen Wert  $C = 0,017$  cm<sup>3</sup>K/mol V zu erklären. In den Suszeptibilitätsmessungen an Einkristallen, von denen in der Literatur berichtet wird [Saito00, Johnston01], betrug der Verunreinigungsanteil nur etwa ein Drittel dieses Wertes, während bei einer Messung, die Azuma *et al.* nach der Synthese des ersten pulverförmigen HP-VOPO-Materials durchführten, ein vergleichbares Ergebnis beobachtet wurde [Azuma99]. Daher könnte womöglich die in Abschnitt 4.3 beschriebene Herstellungsmethode nicht nur zu deutlich größeren, sondern auch etwas unsaubereren Kristallen führen. Andererseits ist der hier bestimmte Verunreinigungsbeitrag wohl mit einer recht großen Unsicherheit behaftet. Seine korrekte Bestimmung hängt vor allem von der Qualität einiger weniger Messpunkte bei den tiefsten Temperaturen ab.

Falls wirklich vor allem Vanadiumionen für den Verunreinigungsbeitrag verantwortlich sind, so fehlen diese für den intrinsischen Anteil. Berücksichtigt man das in der Anpassung mittels eines Korrekturfaktors vor  $\chi^{\text{intr}}(T)$ , so ergibt sich kein wesentlich besserer Fit, sondern nur ein etwas verändertes  $\chi_0 = -1,6 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>3</sup>/mol V statt  $\chi_0 = -2,2 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>3</sup>/mol V. Jedenfalls ist dieser temperaturunabhängige Beitrag deutlich kleiner als alle Werte, von denen in der Literatur berichtet wurde, und ebenfalls kleiner als eine Abschätzung des diamagnetischen Beitrags zu  $\chi_0$ ,  $\chi^{\text{Dia}} = -6,1 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>3</sup>/mol V, die in [Johnston01] aus den tabellierten Beiträgen der VOPO-Bestandteile gewonnen wurde. Daher muss man vermuten, dass die Korrektur des probenfremden Anteils in  $\chi_0$ , der vom Probenhalter stammen oder messtechnische Gründe haben kann, nicht ganz gelungen



**Abbildung 4.18:** Die durch die Temperatur geteilte spezifische Wärme von HP-VOPO. Mit den Messdaten verglichen wird eine Kurve, welche die Summe eines magnetischen und eines phononischen Beitrages darstellt. Der magnetische Beitrag entstammt T-DMRG-Rechnungen zur alternierenden AF  $S=1/2$ -Spinkette und der phononische Beitrag einem Debye-Modell (Parameter aus Tabelle 4.3 verwendet).

ist.

Schließlich soll auch noch überprüft werden, wie gut sich die spezifische Wärme mit den T-DMRG-Ergebnissen beschreiben lässt (Abb. 4.18). Zu dem magnetischen Beitrag wurde noch ein phononischer Debye-Beitrag addiert. Für beide Beiträge wurden die Parameter aus Tabelle 4.3 verwendet. Unter Berücksichtigung der im Vergleich zur thermischen Ausdehnung größeren relativen Fehler bei den Messungen zur spezifischen Wärme liegt eine akzeptable Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie vor. Insbesondere stimmt, wie in den Anpassungen an die thermische Ausdehnung, die Position der Tieftemperaturanomalie mit den Messdaten überein. Da im Falle einer schlechten Wärmeleitung durch die Probe, dem potentiell größten messtechnischen Problem bei der AC-Kalorimetrie, die spezifische Wärme überschätzt würde (vgl. Abschnitt 3.2), wird die Abweichung zwischen den beiden Kurven bei höheren Temperaturen wahrscheinlich von der Unzulänglichkeit des Debye-Modells in diesem Temperaturbereich verursacht. War der phononische Beitrag bei  $T = 30$  K in allen thermischen Ausdehnungsmessungen noch vernachlässigbar, so macht er in der spezifischen Wärme hier

schon 70 % des Gesamtergebnisses aus.

Insgesamt können mit den Austauschkonstanten aus Tabelle 4.3 die thermische Ausdehnung, die Suszeptibilität und die spezifische Wärme von HP-VOPO gut beschrieben werden.

## 4.9 Feldmessungen und Tieftemperaturverhalten

Bei der Untersuchung der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme wurden auch Daten im Magnetfeld aufgenommen, wobei das jeweilige Maximalfeld (10 T für  $\alpha(T)$  bzw. 8 T für  $C(T)$ ) gewählt wurde. In Abb. 4.19 sind die Ergebnisse für die spezifische Wärme (als  $C/T$ ) und die thermische Ausdehnung in Kettenrichtung zusammen mit den Nullfelddaten im Temperaturbereich  $T < 25$  K dargestellt. Die Feldmessungen zur thermischen Ausdehnung in  $a$ -Richtung und an der polykristallinen Probe werden hier nicht gezeigt, da im Vergleich zu den entsprechenden Nullfeldmessungen ein sehr ähnliches Verhalten wie bei  $\alpha_c$  auftritt: Das Minimum verschiebt sich zu etwas tieferen Temperaturen, und seine Tiefe verringert sich ein wenig. Auffällig ist auch die deutlich langsamere Konvergenz gegen Null für  $T \rightarrow 0$  im Magnetfeld. Entsprechendes ist auch in den Daten zur spezifischen Wärme erkennbar, mit dem Unterschied, dass sich die Tieftemperaturanomalie hier nur noch in Form eines kleinen Buckels bemerkbar macht.

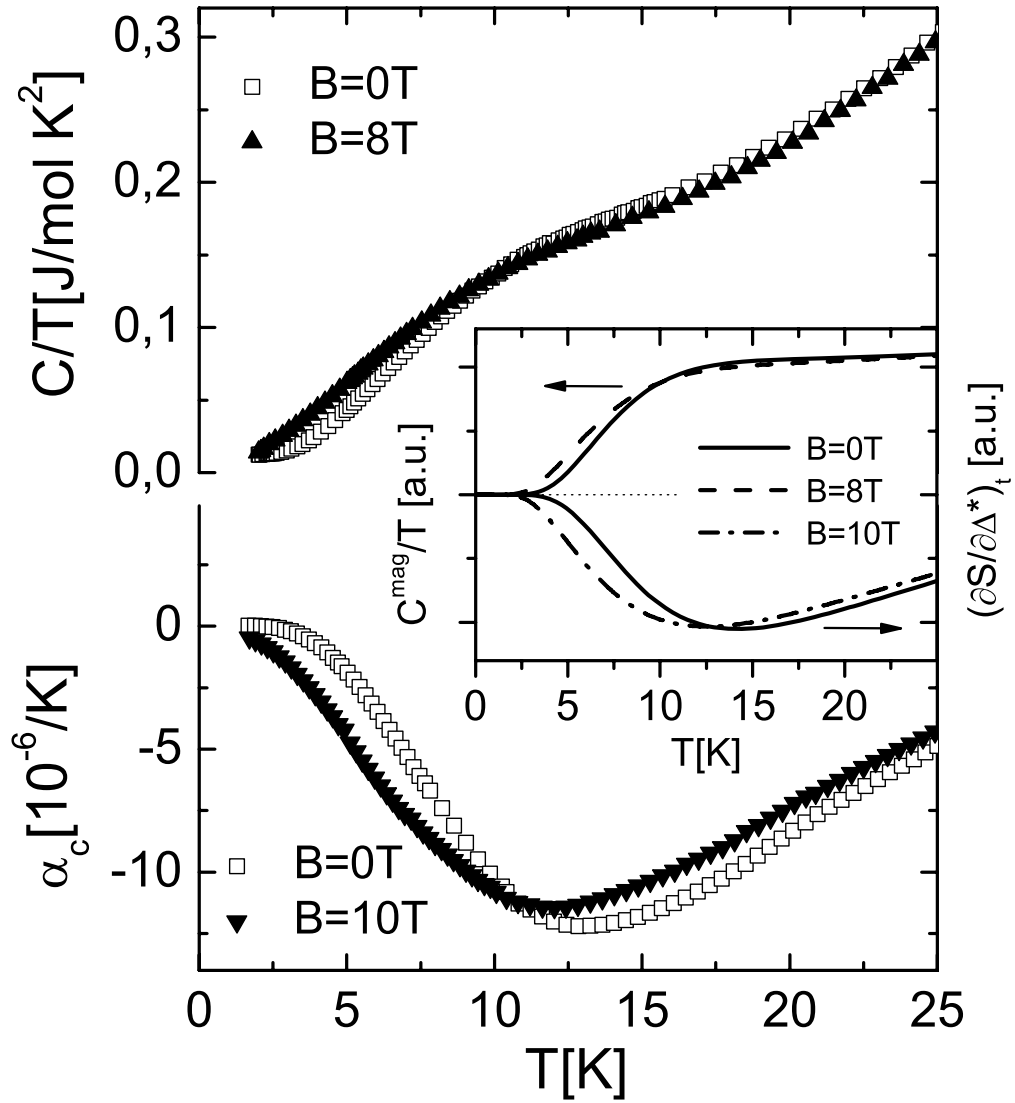
Eine Erklärung dieser Effekte fällt basierend auf der in Abschnitt 4.6 gegebenen Begründung der Tieftemperaturanomalie nicht schwer: Die tiefstliegenden Triplettanregungen spalten sich im Magnetfeld auf. Der Triplettast, bei dem das magnetische Moment in Feldrichtung orientiert ist, verringert seine Energie mit steigendem Feld, was zu einer Reduktion der Energielücke führt. Dass dadurch das beobachtete Verhalten qualitativ erklärt werden kann, zeigt das Nebenbild in Abb. 4.19. Da T-DMRG-Rechnungen nur im Nullfeld durchgeführt wurden, sind hier Ergebnisse des IMA-Modells für  $C^{\text{mag}}/T$  und  $(\partial S^{\text{mag}}/\partial \Delta^*)_t$  mit und ohne Magnetfeld und für die Austauschkonstanten aus Tabelle 4.3 dargestellt. Gemäß Gleichung 4.10 kann ein Magnetfeld in diesem Modell sehr einfach berücksichtigt werden. Weil  $C^{\text{mag}}/T$  bei tiefen Temperaturen der dominierende Beitrag zu  $C/T$  ist<sup>8</sup>, während die thermische Ausdehnung hier durch den zu  $(\partial S^{\text{mag}}/\partial \Delta^*)_t$  proportionalen Term bestimmt wird, kann man die Messdaten und die Modellrechnungen in etwa miteinander vergleichen. Offenbar lassen sich die wesentlichen durch das Magnetfeld bedingten Veränderungen der Messkurven auch schon durch das IMA-Modell recht gut beschreiben.

Für die Bestimmung der in Tabelle 4.3 gegebenen Energielücke von  $\Delta/k_B = 31,8$  K war vor allem die Lage des Minimums ( $\approx 13$  K) in den thermischen Aus-

---

<sup>8</sup>Gemäß der Austauschkonstanten und der Debye-Temperatur des letzten Abschnitts beträgt der magnetische Beitrag zur spezifischen Wärme bei  $T = 12$  K etwa 75 %.





**Abbildung 4.19:** Messdaten zum Quotienten aus spezifischer Wärme und Temperatur (oben) und zur thermischen Ausdehnung in  $c$ -Richtung (unten) für HP-VOPO, einmal im Nullfeld (offene Symbole) und einmal in einem Magnetfeld von  $B = 8\text{ T}$  bzw.  $10\text{ T}$  (geschlossene Symbole). Nebenbild:  $C^{\text{mag}}/T$  (oben) und  $(\partial S^{\text{mag}}/\partial \Delta^*)_t$  (unten) für die entsprechenden Feldwerte und die Austauschkonstanten aus Tabelle 4.3 im IMA-Modell (willkürliche Ordinateneinheiten,  $g = 2$  gesetzt).

#### 4 Die alternierende Spinkette HP-VOPO

dehnungsmessungen massgeblich. In den Zusammenhang zwischen diesen beiden Temperaturwerten fließt die Voraussetzung, dass es sich bei HP-VOPO um eine alternierende AF  $S=1/2$ -Spinkette handelt, entscheidend ein. Man kann die Energielücke aus der thermischen Ausdehnung aber auch auf eine direktere Weise ermitteln, indem man die Daten bei sehr tiefen Temperaturen  $T \ll \Delta/k_B$  analysiert. Eine vergleichbare Untersuchung der Suszeptibilitätsdaten würde an dem Beitrag durch paramagnetische Verunreinigungen scheitern, der zu tiefen Temperaturen hin stark ansteigt. Bei der spezifischen Wärme hingegen ergäbe sich neben dem im Vergleich zur thermischen Ausdehnung höheren relativen Messfehler das Problem, dass der phononische Beitrag bei den tiefsten Temperaturen wieder relevant wird, da er für  $T \rightarrow 0$  weniger stark abfällt als der magnetische Beitrag (mit  $T^3$  statt exponentiell). Im Prinzip gilt das zwar auch für die thermische Ausdehnung, aufgrund der sehr großen Vorfaktoren der magnetischen Beiträge (insbesondere  $\gamma_c^{\Delta*}$ ) in den Anpassungen gemäß Gleichung 4.13 spielen die Phononen jedoch selbst bei der tiefsten Messtemperatur von  $T = 1,5$  K noch keine Rolle.

Im Grenzfall tiefer Temperaturen gilt für den magnetischen Beitrag zur spezifischen Wärme [Troyer94, Johnston00]:

$$\frac{C^{\text{mag}}}{Nk_B} = \frac{3}{2} \left( \frac{\Delta}{\pi c} \right)^{1/2} \left( \frac{\Delta}{k_B T} \right)^{3/2} e^{-\Delta/k_B T}. \quad (4.16)$$

Wie in [Johnston00] bemerkt, geht der Anwendungsbereich dieser Formel über den Fall der alternierenden Spinkette hinaus. Sie gilt für jedes eindimensionale  $S=1/2$ -Spinsystem mit Heisenberg-Austauschwechselwirkungen, bei dem ein unmagnetischer Grundzustand durch eine Energielücke von den tiefstliegenden Anregungen mit  $S = 1$  getrennt ist. Diese Tripletanregungen dürfen keine weitere Entartung aufweisen außer derjenigen, die durch die Ausrichtung des Spins entsteht ( $S_z = 1, 0, -1$ ), und außerdem muss ihre Dispersionsrelation parabolisch am Minimum sein,<sup>9</sup>

$$E(k) = \Delta + c((k - k_{\min})a)^2 \quad \text{für } k \approx k_{\min}. \quad (4.17)$$

Diese Bedingungen sind für die alternierende AF  $S=1/2$ -Spinkette erfüllt (vgl. Abb. 4.12,  $k_{\min} = 0$ ), aber etwa auch für die zweibeinige AF  $S=1/2$ -Spinleiter [Troyer94].

---

<sup>9</sup>In [Johnston00] wird eine detailliertere Tieftemperaturnäherung angegeben, bei der auf der rechten Seite von Gleichung 4.16 ein zusätzlicher Faktor  $1 + k_B T/\Delta + 3/4 \cdot (k_B T/\Delta)^2$  auftritt. Dieser Korrekturfaktor setzt aber voraus, dass in der Reihenentwicklung 4.17 der Dispersionsrelation um das Minimum *nur* der konstante und der parabolische Term vorkommen. Für die alternierende Spinkette tritt — ausgehend von der Parameterisierung in Gleichung 4.9 — auch ein Term vierter Ordnung,  $d((k - k_{\min})a)^4$ , auf. Bezieht man diesen mit ein, gelangt man zu einem anderen Korrekturfaktor  $1 + (1 - 3/4 \cdot d\Delta/c^2)k_B T/\Delta + \mathcal{O}((k_B T/\Delta)^2)$  in Gleichung 4.16. Da in der folgenden Analyse aber nur die niedrigste Ordnung,  $C^{\text{mag}} \propto T^{-3/2} \exp(-\Delta/k_B T)$ , verwendet wird, soll darauf nicht weiter eingegangen werden.

Gleichung 4.16 wird hergeleitet, indem man sich zunächst die Tieftemperaturnäherung für die freie Energie  $F^{\text{mag}}$  verschafft,

$$\frac{F^{\text{mag}}}{N} = -\frac{3}{2\sqrt{\pi c}}(k_B T)^{3/2} e^{-\Delta/k_B T}, \quad (4.18)$$

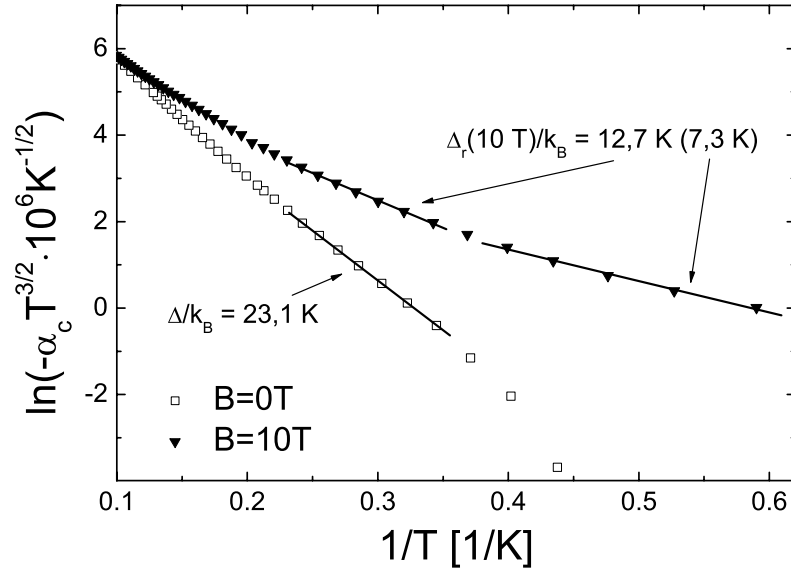
und dann  $C^{\text{mag}} = -T\partial^2 F^{\text{mag}}/\partial T^2$  bildet. Auf entsprechende Weise lässt sich für den Ausdruck  $(\partial S^{\text{mag}}/\partial \Delta^*)_t$  das Tieftemperaturverhalten berechnen. Man erhält auch hier in niedrigster Ordnung wie für  $C^{\text{mag}}$  eine Proportionalität zu  $T^{-3/2} \exp(-\Delta/k_B T)$ . Damit wird dieses Verhalten nach Gleichung 4.13 auch für die thermische Ausdehnung erwartet, weil wie oben bereits angesprochen der phononische Beitrag vernachlässigt werden kann. Trägt man die Größe  $\ln(\pm \alpha(T)T^{3/2} \cdot 10^6 \text{K}^{-1/2})$  gegen  $1/T$  auf, sollte man folglich für große  $1/T$ -Werte eine Gerade mit der Steigung  $-\Delta/k_B$  erhalten. Die Wahl des Vorzeichens im Argument des Logarithmus richtet sich dabei danach, ob die thermische Ausdehnung  $\alpha(T)$  bei kleinen Temperaturen positiv oder negativ ist.

Abb. 4.20 zeigt diese Auftragung für die thermischen Ausdehnungsdaten in  $c$ -Richtung, die für eine solche Analyse wegen der großen Tieftemperaturanomalie am besten geeignet sind, für  $B = 0$  T und  $B = 10$  T. Bei den Nullfelddaten erkennt man für tiefe Temperaturen in einem größeren Bereich (2,8–4,5 K) einen in guter Näherung geradlinigen Verlauf, dessen Steigung einer Energielücke von  $\Delta/k_B = 23,1 \pm 0,4$  K entspricht. Die Fehlerabschätzung korrespondiert dabei zu typischen Änderungen der Steigung der Anpassungsgeraden, die bei einer maßvollen Verschiebung der Grenzen des Anpassungsbereichs auftreten.<sup>10</sup>

Auch in einem Magnetfeld, welches kleiner als das kritische Feld  $B_{c1}$  ist, sollte die thermische Ausdehnung ein Tieftemperaturverhalten proportional zu  $T^{-3/2} \cdot \exp(-\Delta_r(B)/k_B T)$  zeigen, wobei nun die reduzierte Energielücke  $\Delta_r(B) = \Delta - g\mu_B B$  einzusetzen ist. Dass die tiefstliegenden Anregungen im Feld nur noch von einem der drei Tripletzustände gebildet werden, wirkt sich nur in Form einer entsprechend verringerten Proportionalitätskonstante aus. Die Tieftemperatursteigung der Feldkurve in Abb. 4.20 ist daher  $-\Delta_r/k_B$ . Im Gegensatz zur Nullfeldkurve lässt sich aber kein größerer Bereich mit annähernd konstanter Steigung erkennen; abhängig vom Anpassungsintervall ergibt sich  $\Delta_r/k_B = 10 \pm 3$  K. Wegen  $g\mu_B B \approx 13$  K für  $B = 10$  T passen aber auch diese Werte gut zu  $\Delta/k_B \approx 23$  K.

Aus der Analyse der thermischen Ausdehnungsdaten im Temperaturbereich unterhalb von etwa 5 K ergibt sich also eine Energielücke, die gut mit den über die Messung des kritischen Feldes bestimmten Werten und mit dem Ergebnis der inelastischen Neutronenstreuung übereinstimmt, vgl. Abschnitt 4.4. Dem stehen die Messergebnisse der thermischen Ausdehnung, der Suszeptibilität und der

<sup>10</sup>Die letzten Datenpunkte ( $T < 2,7$  K) müssen bei der Anpassung außer Acht gelassen werden, da der lineare Verlauf hier abbricht. Für  $T < 2,2$  K wird  $\alpha_c$  sogar positiv; dieser Bereich kann in Abb. 4.20 daher nicht dargestellt werden. Die Ursache für dieses Verhalten ist unbekannt, allerdings ist  $|\alpha_c|$  für so tiefe Temperaturen auch extrem klein.



**Abbildung 4.20:** Tiefemperaturverhalten der thermischen Ausdehnung von HP-VOPO in  $c$ -Richtung für ein magnetisches Feld von 0 bzw. 10 T in der im Haupttext erläuterten Auftragung. Die angegebenen Werte für die Energielücke  $\Delta$  bzw. die reduzierte Energielücke  $\Delta_r(10\text{ T})$  ergeben sich aus den Steigungen der eingezeichneten Anpassungsgeraden.

spezifischen Wärme bei höheren Temperaturen gegenüber, die allesamt auf eine Energielücke von  $\Delta/k_B \approx 32\text{ K}$  hindeuten. Die wahrscheinlichste Erklärung für diese Diskrepanz liegt wohl darin, dass bei den tiefsten Temperaturen der Einfluss der Interketten-Austauschkonstanten, die laut Abschnitt 4.2 von der Größenordnung 5 K sind, nicht mehr vernachlässigbar ist. Diese Vermutung wurde schon in [Saito01] aufgestellt. Daher wird im Folgenden unterschieden zwischen einer Tieftemperatur-Energielücke  $\Delta_T/k_B \approx 23\text{ K}$ , die über den Abstand zwischen dem Grundzustand und den tiefstliegenden Anregungen im realen System definiert ist, und einer Energielücke  $\Delta/k_B \approx 32\text{ K}$ , die in dem idealisierten Fall aufträte, dass nur die Austauschkonstanten  $J_1$  und  $J_2$  der alternierenden Spinkette vorliegen. Anhand der thermischen Ausdehnungsmessungen kann zum ersten Mal die Diskrepanz zwischen diesen unterschiedlich definierten Energielücken an einer Messgröße nachgewiesen werden. Eine detaillierte Erklärung ist ohne eine genauere Kenntnis der relevanten zusätzlichen Austauschpfade und ohne entsprechende theoretische Untersuchungen nicht möglich.

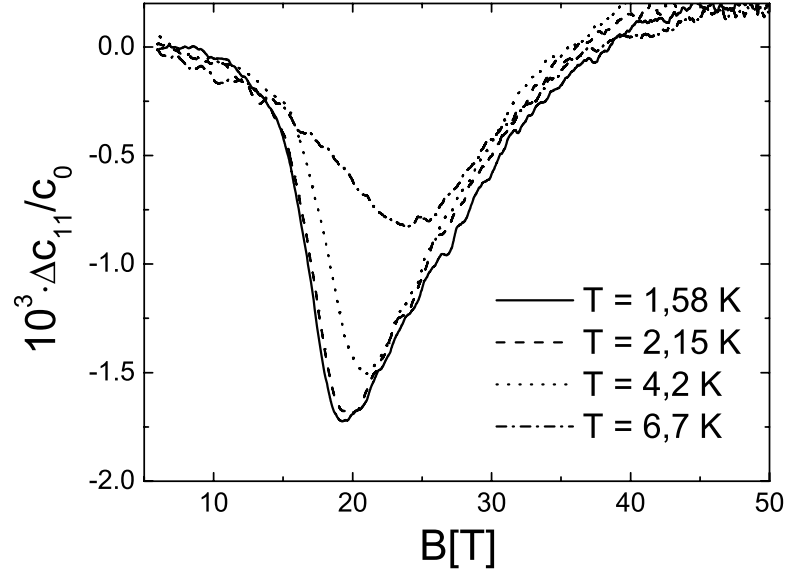
Wenn bei den tiefsten Temperaturen das Modell der alternierenden Spinkette nicht mehr ausreicht, könnten eventuell auch die Annahmen, die die Auftragung aus Abb. 4.20 rechtfertigen, nicht mehr zutreffen. Die Form der Dispersionsrelation in der Nähe des Minimums und die Dimensionalität des Systems werden einen Einfluss auf den Exponenten  $n$  im Tieftemperaturverhalten  $\propto T^n \exp(-\Delta_T/k_B T)$  der spezifischen Wärme bzw. thermischen Ausdehnung haben. Für isolierte Dimere (flache Dispersion) etwa folgt aus Gleichung 2.18  $n = -2$  statt  $n = -3/2$ . Ein angenommener Fehlerbalken von  $\pm 0,5$  für  $n$  führt über die Steigungsbestimmung in der Auftragung  $\ln(-\alpha_c T^{-n} \cdot 10^6 \text{K}^{n+1})$  gegen  $1/T$  zu einem größeren systematischen Fehler von  $\pm 1,7$  K für die Energielücke  $\Delta_T/k_B$ .

## 4.10 Ultraschallexperimente und Grüneisenparameter

Die Ultraschallmessungen, die bei einer Frequenz von 60 MHz durchgeführt wurden (B. Wolf), waren aufgrund der Probengeometrie nur mit der  $a$ -Richtung als Propagationsrichtung des Schalls möglich. Aus der Messung der Schallgeschwindigkeit der longitudinalen Mode in einem gepulsten Magnetfeld wurde die elastische Konstante  $c_{11}(B)$  bestimmt. Die Temperatur der Probenumgebung blieb während eines Pulses konstant; eine prinzipielle Unwägbarkeit bei der Messung an magnetischen Systemen stellt allerdings die mögliche reversible Änderung der Probentemperatur aufgrund der Änderung des Magnetfeldes dar (magnetokalorischer Effekt).

In Abb. 4.21 ist die relative Abweichung zwischen  $c_{11}(B)$  und  $c_0 = c_{11}(0 \text{ T}) = 8,8 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$  für verschiedene Temperaturen als Funktion des Feldes aufgetragen. Man erkennt, dass  $c_{11}$  bei kleinen Feldern nahezu konstant ist. In der Nähe des kritischen Feldes  $B_{c1} = \Delta_T/g\mu_B \approx 17 \text{ T}$  setzt dann eine negative Anomalie ein, die für tiefere Temperaturen immer ausgeprägter wird.  $\Delta_T$  hängt dabei gemäß der am Ende des letzten Abschnitts gezogenen Schlussfolgerung außer von  $J_1$  und  $J_2$  auch noch weiteren Austauschkonstanten ab. Die maximale Abnahme von  $c_{11}$  bei  $T = 1,58 \text{ K}$  beträgt 0,17 %. Gerade für die tiefsten Temperaturen ist eine deutliche Asymmetrie der Kurve zu erkennen: Der Abfall von  $c_{11}$  bei  $B_{c1}$  geschieht recht abrupt, während der Anstieg nach dem Minimum viel flacher verläuft.

In der Nähe des durch  $B = B_{c1}$  und  $T = 0$  bestimmten quantenkritischen Punktes ändert sich  $c_{11}$  also besonders stark. Im Folgenden wird versucht, das Verhalten der elastischen Konstante durch ein einfaches Modell zu beschreiben. Dazu wird erstmal angenommen, dass in der Nähe des quantenkritischen Punktes die verschiedenen Austauschkonstanten nur über die resultierende Energielücke  $\Delta_T$  in die magnetische freie Energie einfließen,  $F^{\text{mag}} = F^{\text{mag}}(T, B, \Delta_T)$ . Fasst man neben  $T$  und  $B$  auch  $\Delta_T$  als veränderlichen Parameter auf, kann man auch



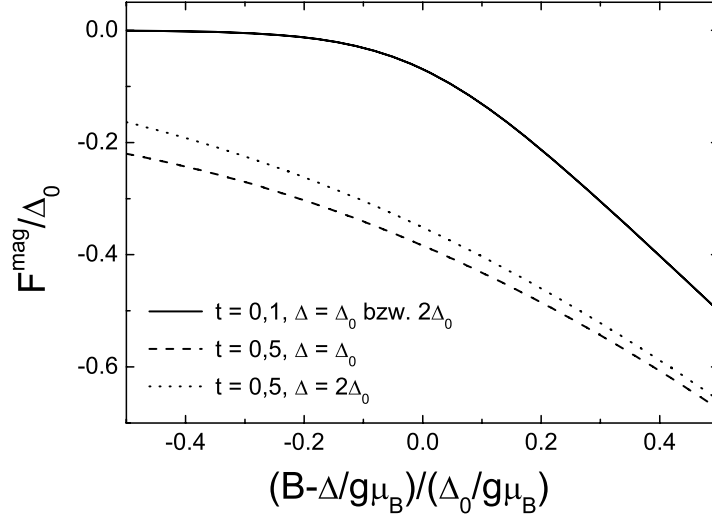
**Abbildung 4.21:** Relative Änderung der elastischen Konstante  $c_{11}$  in einem magnetischen Feld bis  $B = 50 \text{ T}$  für vier verschiedene Temperaturen.

von einer quantenkritischen Linie sprechen, gegeben durch die Beziehungen  $B = \Delta_T / g\mu_B$  und  $T = 0$ . Befindet sich das System in der Nähe dieser Linie, wird es seine magnetische freie Energie sehr viel stärker ändern, wenn es sich auf die Linie zubewegt, als wenn es parallel dazu läuft. Für  $T = 0$  ist demnach  $F^{\text{mag}}$  näherungsweise allein eine Funktion des Abstandes von dieser Linie:

$$F^{\text{mag}}(T, B, \Delta_T) \approx F^{\text{mag}}(T, B - \Delta_T / g\mu_B). \quad (4.19)$$

Das zweite Argument von  $F^{\text{mag}}$  auf der rechten Seite ist gerade die Differenz zwischen angelegtem und kritischem Feld. Auch für kleine, aber endliche Temperaturen wird diese Näherung noch anwendbar sein. Zumindest für einen der beiden Grenzfälle der alternierenden Spinkette, die isolierten Dimere, lässt sich dies unter Verwendung des Ausdrucks 2.16 für die freie Energie direkt bestätigen, siehe Abb. 4.22. Gleichung 4.19 gilt hier offenbar umso besser, je kleiner die Temperatur ist.<sup>11</sup>

<sup>11</sup>Das Verhalten isolierter Dimere am kritischen Feld ist ein anderes als das der alternierenden Kette. Die Magnetisierung etwa macht hier beim isolierten Dimer bei  $T = 0$  einen Sprung auf den Sättigungswert, während man bei der alternierenden Spinkette einen Anstieg beobachtet, der ungefähr die Form einer Wurzelfunktion hat (vgl. Abb. 4.7).



**Abbildung 4.22:** Die freie Energie  $F^{\text{mag}}$  eines isolierten AF  $S=1/2$ -Dimers mit Energielücke  $\Delta = \Delta_0$  bzw.  $\Delta = 2\Delta_0$  als Funktion der Differenz zwischen angelegtem und kritischem Feld für zwei verschiedene Temperaturen  $t = k_B T / \Delta_0 = 0,1$  und  $0,5$ . Der Unterschied zwischen den beiden Kurven für  $t = 0,1$  ist kleiner als die Strichdicke.

Aus Formel A.2 im Anhang folgt:

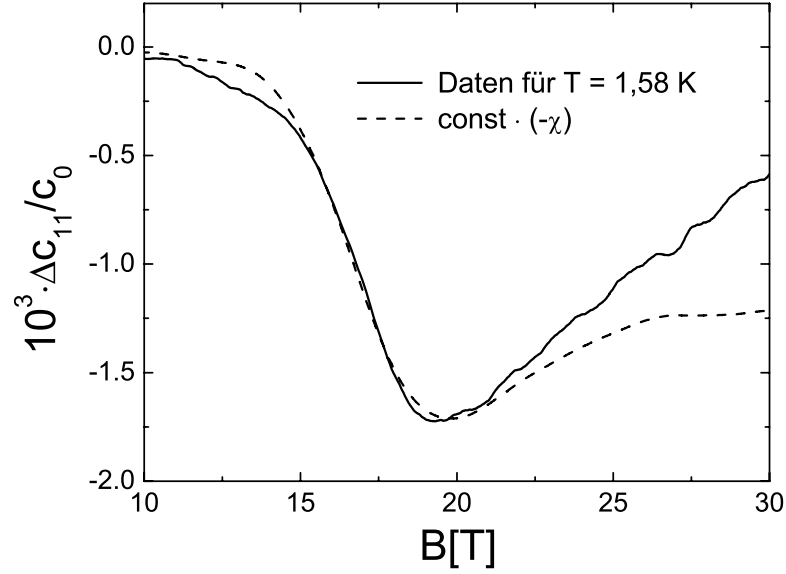
$$c_{ij}^{\text{mag}} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 F^{\text{mag}}}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right)_{\varepsilon', T, B} \approx \frac{1}{V} \frac{\partial \Delta_T}{\partial \varepsilon_i} \frac{\partial \Delta_T}{\partial \varepsilon_j} \left( \frac{\partial^2 F^{\text{mag}}}{\partial \Delta_T^2} \right)_{T, B}. \quad (4.20)$$

Dabei wurde ein zusätzlicher Term vernachlässigt, der nur die erste Ableitung der freien Energie nach  $\Delta_T$  enthält. Dies gründet sich darauf, dass ein thermodynamisches Potential an einem (klassischen) Phasenübergang mit jeder zusätzlichen Ableitung stärker variieren sollte. Auch in der Nähe eines Quantenphasenübergangs sollte in Analogie dazu der Term mit der höchsten Ableitung dominieren. Unter Verwendung von Gleichung 4.19 ergibt sich

$$\left( \frac{\partial^2 F^{\text{mag}}}{\partial \Delta_T^2} \right)_{T, B} = \frac{1}{g^2 \mu_B^2} \left( \frac{\partial^2 F^{\text{mag}}}{\partial B^2} \right)_{T, \Delta_T} = -\frac{V}{g^2 \mu_B^2} \chi, \quad (4.21)$$

wobei die Suszeptibilität  $\chi$  pro Einheitsvolumen, also die Ableitung der Magnetisierung nach dem Feld, hier nicht wie sonst meist üblich auf die Stelle  $B = 0$  beschränkt ist. Letztendlich erhält man also

$$c_{ij}^{\text{mag}} = -\frac{1}{g^2 \mu_B^2} \frac{\partial \Delta_T}{\partial \varepsilon_i} \frac{\partial \Delta_T}{\partial \varepsilon_j} \chi. \quad (4.22)$$



**Abbildung 4.23:** Vergleich der relativen Änderung der elastischen Konstante  $c_{11}$  als Funktion des magnetischen Feldes bei  $T = 1,58$  K mit der magnetischen Suszeptibilität  $\chi(B)$ . Letztere wurde durch Ableiten der Magnetisierungskurve für  $T = 1,3$  K in Abb. 4.7 gewonnen und mit einem passenden negativen Vorfaktor multipliziert.

Nimmt man nun noch an, dass der magnetische Beitrag zur elastischen Konstante für  $B = 0$  T noch keine Rolle spielt, so sollte sich wegen der Feldunabhängigkeit des phononischen Beitrags die in Abb. 4.21 aufgetragene relative Änderung von  $c_{11}$  schreiben lassen als

$$\frac{\Delta c_{11}}{c_0} \equiv \frac{c_{11}(B) - c_0}{c_0} = \frac{c_{11}^{\text{mag}}}{c_0} = -\frac{1}{g^2 \mu_B^2 c_0} \left( \frac{\partial \Delta_T}{\partial \varepsilon_1} \right)^2 \chi. \quad (4.23)$$

Wenn man also die gemessenen Magnetisierungsdaten aus Abb. 4.7 ( $T = 1,3$  K) numerisch nach dem Feld ableitet, sollte die so erhaltene Kurve bis auf einen negativen Faktor mit  $\Delta c_{11}/c_0$  bei  $T = 1,58$  K übereinstimmen. Der kleine Temperaturunterschied dürfte dabei irrelevant sein, da in Abb. 4.21 die Kurven für  $T = 1,58$  K und  $T = 2,15$  K schon nahezu identisch sind. Abb. 4.23 zeigt, dass in der Nähe des kritischen Feldes dieses einfache Modell in der Tat recht gut anwendbar ist. In dem Bereich des steilen Abfalls von  $\Delta c_{11}/c_0$  und auch um das Minimum herum stimmen die Ultraschalldaten mit einer zur negativen Suszeptibilität proportionalen Kurve gut überein, insbesondere wird die Asymmetrie der



Anomalie erklärt. Dass in größerer Entfernung von  $B_{c1}$  deutliche Abweichungen auftreten, ist nicht weiter verwunderlich, da in der obigen Argumentation einige Male entscheidend die Nähe zum quantenkritischen Punkt vorausgesetzt wurde.

Aus dem Vorfaktor, mit dem die Suszeptibilität multipliziert werden muss, lässt sich mit  $\Delta_T/k_B = 23$  K der magnetische Grüneisenparameter  $\Gamma_1^{\Delta T} = -1/\Delta_T \cdot (\partial\Delta_T/\partial\varepsilon_1)$  ableiten. Man erhält  $\Gamma_1^{\Delta T} \approx \pm 29$ . Da die Verzerrungsableitung von  $\Delta_T$  auf der rechten Seite von Gleichung 4.23 quadratisch eingeht, kann das Vorzeichen von  $\Gamma_1^{\Delta T}$  nicht bestimmt werden; umgekehrt erwartet man aus dem gleichen Grunde in ähnlichen Situationen immer eine negative Anomalie in der elastischen Konstante.

Zusätzlich zu  $c_{11}$  wurde bei  $B = 0$  T über die Messung der Schallgeschwindigkeit einer transversalen Mode auch die elastische Konstante  $c_{66} = 3,0 \cdot 10^{10}$  N/m<sup>2</sup> bestimmt. Um aus den thermischen Ausdehnungsmessungen magnetische Grüneisenparameter zu gewinnen, ist die Kenntnis des Kompressionsmoduls  $c_B \equiv \kappa_T^{-1}$  erforderlich, das aus  $c_{11}$  und  $c_{66}$  allein nicht abgeleitet werden kann. Als einziger Ausweg bleibt die Anwendung der isotropen Näherung, bei der die Anisotropie im elastischen Tensor des orthorhombischen Systems vollständig vernachlässigt wird. In diesem Fall gilt [Lüthi05]:

$$\begin{aligned} c_{12} = c_{13} = c_{21} = c_{23} = c_{31} = c_{32} &= \lambda, & c_{44} = c_{55} = c_{66} &= \mu, \\ c_{11} = c_{22} = c_{33} &= \lambda + 2\mu. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Alle anderen elastischen Konstanten verschwinden.  $\lambda$  und  $\mu$  bezeichnet man als Lamé-Konstanten. Das Kompressionsmodul ist durch  $c_B = \lambda + \frac{2}{3}\mu$  gegeben. Es folgt  $c_B = c_{11} - 4/3 \cdot c_{66} = 4,7 \cdot 10^{10}$  N/m<sup>2</sup>.

Ein Indiz für die Anwendbarkeit der isotropen Näherung erhält man durch die Berechnung der elastischen Debye-Temperatur  $\theta_D^l$ , in die nur die Schallgeschwindigkeiten, also die Dispersionen der niederenergetischen Phononen einfließen. Für isotrope Systeme gilt [Anderson63]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left( \frac{3r}{4\pi} \frac{N_A \rho}{M} \right)^{1/3} \left[ \frac{1}{3} (2v_s^{-3} + v_l^{-3}) \right]^{-1/3}. \quad (4.25)$$

Dabei sind  $r = 13$  die Anzahl der Atome pro Formeleinheit,  $\rho = 3,386$  g/cm<sup>3</sup> die Dichte,  $M = 307,8$  g/mol das Molgewicht [Saito01] und  $v_l$  und  $v_s$  die longitudinale und die transversale Schallgeschwindigkeit. Setzt man für  $v_l$  bzw.  $v_s$  die gemessenen Werte  $v_{11} = 5100$  m/s bzw.  $v_{66} = 3000$  m/s ein, erhält man ein  $\theta_D^l$  von 437 K, welches nahe beim Wert  $\theta_D = 426$  K aus Tabelle 4.3 liegt.

Die Tatsache, dass die thermische Ausdehnung recht anisotrop ist, ist kein direkter Widerspruch zur Isotropie des elastischen Verhaltens. Gemäß Gleichung A.4 im Anhang könnte die Anisotropie der thermischen Ausdehnung auch bei isotropem elastischen Tensor durch eine Anisotropie der Verzerrungsabhängigkeit

#### 4 Die alternierende Spinkette HP-VOPO

der Entropie bzw. der Energien der phononischen oder magnetischen Anregungen bewirkt werden. Die elastischen Konstanten hingegen werden vor allem durch die Verzerrungsabhängigkeit der statischen Gitterenergie (bei  $T = 0$ ) bestimmt. Trotzdem muss man natürlich mit einem größeren Fehler von schätzungsweise 15 % in obigem Wert für  $c_B$  rechnen [Wolf], der auch den Fehlerangaben zu den im Folgenden berechneten Grüneisenparametern zugrunde liegt.

Unter Verwendung von  $\beta = 3\alpha_{\text{Poly}}$  für den Volumenausdehnungskoeffizienten lassen sich die Gleichungen 4.13 (für  $\alpha_{\text{Poly}}$ ) und 4.12 bzw. 2.12 miteinander vergleichen. Man erhält so Beziehungen für die Umrechnung der Vorfaktoren  $\gamma_{\text{Poly}}^i$  ( $i = J_1, \Delta^*, \text{ph}$ ) aus Tabelle 4.3 auf die verschiedenen Grüneisenparameter, zum Beispiel  $\Gamma^{\Delta^*} = -3\gamma_{\text{Poly}}^{\Delta^*} V_{\text{mol}}/\kappa_T \Delta^*$ . Die genannten Gleichungen gehen vom Modellsystem der alternierenden Spinkette aus. Andererseits wird die Anpassung an die thermische Ausdehnung, aus der die Vorfaktoren hervorgegangen sind, kaum von dem Bereich der tiefsten Temperaturen beeinflusst, in dem Abweichungen zwischen HP-VOPO und diesem Modellsystem sichtbar werden. Daher muss von nun an wieder die aus  $J_1$  und  $J_2$  abgeleitete Energielücke  $\Delta$  verwendet werden. Es ergibt sich

$$\Gamma^{J_1} = 1,3 \pm 0,2, \quad \Gamma^{\Delta^*} = -45 \pm 7, \quad \Gamma^{\text{ph}} = 0,32 \pm 0,05. \quad (4.26)$$

Wie für phononische Grüneisenparameter üblich ist  $\Gamma^{\text{ph}}$  von der Größenordnung Eins. Auffallend ist der betragsmäßig sehr hohe Wert für  $\Gamma^{\Delta^*}$  bzw. für  $\Gamma^{\Delta} = -d \ln \Delta / d \ln V = \Gamma^{\Delta^*} + \Gamma^{J_1} = -44 \pm 7$ . Ein direkter Vergleich mit dem obigen Ultraschallwert  $\Gamma_1^{\Delta_T}$  ist nicht möglich, da nun  $\Delta$  statt  $\Delta_T$  relevant ist und außerdem die Volumenableitung der Energielücke (hydrostatische Druckbedingungen) und nicht mehr die Ableitung nach einer uniaxialen Verzerrung in  $a$ -Richtung vorliegt. Die Tendenz, dass der Betrag des auf die Energielücke bezogenen Grüneisenparameters ungewöhnlich groß ist, wird zumindest bestätigt. Auf eine starke magnetoelastische Kopplung weisen übrigens auch Raman-Streuexperimente hin [Kuhlmann03].

Aus  $\Gamma^{J_1}$  und  $\Gamma^{\Delta^*}$  lässt sich der zur kleineren Austauschkonstante  $J_2$  korrespondierende Grüneisenparameter  $\Gamma^{J_2} = -d \ln J_2 / d \ln V$  berechnen. Aus der Näherungsformel 4.3 für den Zusammenhang zwischen  $\Delta^*$  und  $\tilde{\alpha}$  ergibt sich nach einer kurzen Rechnung:

$$\Gamma^{\Delta^*} = \frac{\tilde{\alpha}}{\Delta^*} \left( \frac{3}{4} \delta^{-1/4} - \frac{1}{4} \delta^{3/4} \right) (\Gamma^{J_1} - \Gamma^{J_2}). \quad (4.27)$$

Mit den Werten aus Tabelle 4.3 folgt  $\Gamma^{J_2} = 10,4 \pm 1,4$ . Demnach ist  $J_2$  also sehr empfindlich auf Volumenänderungen und damit hauptverantwortlich für die magnetoelastische Kopplung in HP-VOPO.

Ein weiterer Grund für das große  $|\Gamma^{\Delta^*}|$  ist die Kleinheit von  $\Delta^*$ . Dies ergibt sich direkt aus der Definition  $\Gamma^{\Delta^*} = -1/\Delta^* \cdot (d\Delta^*/d \ln V)$ . Nähert man sich

dem Grenzfall der homogenen Kette,  $\tilde{\alpha} \rightarrow 1$ , und nimmt dabei ein konstantes  $dJ_1/d\ln V$  und  $dJ_2/d\ln V$  an, so sorgt der Term  $1/\Delta^*$  wegen  $\Delta^* \rightarrow 0$  sogar für eine Divergenz von  $\Gamma^{\Delta^*}$ .<sup>12</sup> Lässt man neben  $\tilde{\alpha} \rightarrow 1$  auch noch die Temperatur gegen Null streben, so folgt aus Gleichung 4.12 und unter Verwendung der Tieftemperaturnäherungen für  $C^{\text{mag}}$  und  $(\partial S^{\text{mag}}/\partial \Delta^*)_t$  (Abschnitt 4.9):

$$\frac{\beta}{C} \approx \frac{\beta^{\text{mag}}}{C^{\text{mag}}} \approx \frac{\kappa_T}{V} \Gamma^{\Delta^*}. \quad (4.28)$$

Dabei wurden die phononischen Beiträge und die Abweichungen von dem Modell der alternierenden Spinkette bei den tiefsten Temperaturen vernachlässigt. Das Verhältnis aus thermischer Ausdehnung und spezifischer Wärme wird in der Nähe des durch  $\tilde{\alpha} = 1$  und  $T = 0$  gegebenen quantenkritischen Punkts also durch den Grüneisenparameter  $\Gamma^{\Delta^*}$  bestimmt. Dies entspricht der Feststellung von Zhu *et al.*, dass dieses Verhältnis bei Annäherung an einen quantenkritischen Punkt *immer* divergieren sollte, wenn der Kontrollparameter (hier etwa  $\tilde{\alpha}$ ) mit dem Druck verknüpft ist [Zhu03].

Unter Ausnutzung der Definition der isothermen Kompressibilität,  $\kappa_T = -1/V \cdot (\partial V/\partial p)_T$ , lässt sich der auf eine beliebige Größe  $X$  bezogene Grüneisenparameter  $\Gamma^X = -d\ln X/d\ln V$  auf die Änderung dieser Größe unter hydrostatischem Druck umrechnen:

$$\frac{dX}{dp} = \kappa_T X \Gamma^X = -\kappa_T \frac{dX}{d\ln V}. \quad (4.29)$$

Da  $\Gamma^{\Delta^*}$  negativ ist, sollte sich durch Einwirkung eines entsprechend hohen Drucks die Energielücke schließen lassen. Gleichung 4.29 muss bis zu diesem Punkt extrapoliert werden, um den erforderlichen Druck zu berechnen. Für  $X = \Delta^*$  ist das problematisch, siehe Fußnote 12. Deswegen wird die Verwendung von  $X = J_1$  bzw.  $X = J_2$  zu einem besseren Ergebnis führen. Es ergibt sich  $d(J_1/k_B)/dp = 3,4 \text{ K/GPa}$  und  $d(J_2/k_B)/dp = 24 \text{ K/GPa}$ . Um die Differenz  $(J_1 - J_2)/k_B = 16 \text{ K}$  auf Null zu reduzieren, ist daher ein Druck von  $p_c = 0,78 \pm 0,04 \text{ GPa}$  nötig. Ein solcher Druck ist schon mit vergleichsweise einfachen Druckzellen zu erreichen. Entsprechende Experimente wurden aber noch nicht unternommen.

Dem Wert für  $p_c$  haftet übrigens nicht mehr die größere Unsicherheit von  $\kappa_T$  an. Das in Gleichung 4.29 auftretende  $\kappa_T$  wird nämlich gerade durch den Faktor  $\kappa_T^{-1}$  kompensiert, der bei der Berechnung der Grüneisenparameter aus den Vorfaktoren in Tabelle 4.3 auftritt. Daher wurde für  $p_c$  nur noch ein Fehler von 5 % angenommen.

Die Verzerrungsabhängigkeit der Austauschkonstanten ist die Grundlage dafür, dass es überhaupt zu einem magnetischen Beitrag in der thermischen Ausdehnung kommt. Demnach wird auch eine Temperaturabhängigkeit der Austausch-

<sup>12</sup>Der Term  $d\Delta^*/d\ln V$  führt zu einer zusätzlichen Divergenz, was letztlich daran liegt, dass die Energielücke für  $\tilde{\alpha} \rightarrow 1$  nicht linear in die Null hineinläuft, vgl. Abb. 4.6. Für  $\tilde{\alpha} \rightarrow 1$  gilt  $\Delta^* \propto \delta^{2/3}$ , siehe etwa [Uhrig99].

konstanten eben aufgrund der mit der thermischen Ausdehnung einhergehenden Verzerrung auftreten. Dies wurde bei der Anwendung der Beziehungen aus Abschnitt 4.7 jedoch nicht berücksichtigt, dass heißt in den Funktionen  $C^{\text{mag}}(T)$  und  $(\partial S^{\text{mag}}/\partial \Delta^*)_t(T)$  wurden temperaturunabhängige  $J_1$  und  $\Delta^*$  verwendet. Dass dieses Vorgehen dennoch gerechtfertigt ist, soll nun begründet werden, indem die Änderung von  $\Delta^*$  im Bereich der ungewöhnlich großen Ausdehnungsanomalie bei tiefen Temperaturen abgeschätzt wird.

Ein naheliegendes Vorgehen wäre es, die Änderung von  $\Delta^*$  aus dem oben angegebenen Wert für  $\Gamma^{\Delta^*} = -V/\Delta^* \cdot d\Delta^*/dV$  und der bekannten Volumenänderung zu bestimmen. Dies könnte aber zu einer großen Unterschätzung des Effekts führen, da  $dV$  hier für die Volumenänderung unter Einwirkung von hydrostatischem Druck steht. Bei anisotropen Systemen können sich während der thermischen Ausdehnung hingegen die geometrischen Abmessungen auf völlig andere Weise ändern, als sie dies unter Druckeinwirkung tun. Selbst wenn im Extremfall  $\beta$  Null wäre und es damit gar keine Volumenänderung aufgrund der thermischen Ausdehnung gäbe, könnte es aufgrund nicht verschwindender linearer Ausdehnungskoeffizienten zu einer Änderung der Austauschkonstanten kommen.

Eine bessere Schätzung sollte sich mit der Beziehung A.7 aus dem Anhang ergeben, wobei für die elastischen Konstanten wieder auf die isotrope Näherung zurückgegriffen wird. Da aufgrund der orthorhombischen Symmetrie die Scherkomponenten des thermischen Ausdehnungstensors und damit  $\gamma_4^{\Delta^*}$  bis  $\gamma_6^{\Delta^*}$  wegfallen, ergibt sich:

$$\Gamma_c^{\Delta^*} = -\frac{V}{\Delta^*}(c_{31}\gamma_a^{\Delta^*} + c_{32}\gamma_b^{\Delta^*} + c_{33}\gamma_c^{\Delta^*}). \quad (4.30)$$

Mit Hilfe der Gleichungen 4.24 lassen sich die benötigten elastischen Konstanten auf die gemessenen  $c_{11}$  und  $c_{66}$  zurückführen. Mit den Werten aus Tabelle 4.3 und  $\gamma_b^{\Delta^*} = 3\gamma_{\text{Poly}}^{\Delta^*} - \gamma_a^{\Delta^*} - \gamma_c^{\Delta^*}$  bekommt man  $\Gamma_c^{\Delta^*} = -1/\Delta^* \cdot \partial \Delta^*/\partial \varepsilon_c \approx -110$ . Weil  $\alpha_a$  und  $\alpha_b$  bei tiefen Temperaturen betragsmäßig deutlich kleiner sind als  $\alpha_c$ , genügt für eine grobe Näherung die Beziehung

$$d\Delta^* \approx \frac{\partial \Delta^*}{\partial \varepsilon_c} d\varepsilon_c = -\Delta^* \Gamma_c^{\Delta^*} d\varepsilon_c. \quad (4.31)$$

Aus den Messdaten ergibt sich während des Aufwärmens über die Tieftemperaturanomalie hinweg (1,5–33 K) eine relative Längenänderung von  $\int d\varepsilon_c = -1,95 \cdot 10^{-4}$ , was zu einer Änderung von  $\Delta^*$  von  $\int d\Delta^* \approx -5 \cdot 10^{-3}$  führt. Offensichtlich ist dieser Effekt sehr klein (relative Änderung: 2 %) und mit einer Abnahme von  $\Delta^*$  mit steigender Temperatur verbunden und kommt damit für eine Erklärung des Unterschieds zwischen  $\Delta_T/k_B = 23$  K und  $\Delta/k_B = 32$  K nicht in Betracht.

# 5 Das zweidimensionale Dimersystem $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$

## 5.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden thermische Ausdehnungsmessungen an der Verbindung  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  präsentiert. Dieses System hat seit etwa einem Jahrzehnt, als es in einer Veröffentlichung von Kageyama *et al.* [Kageyama98] als neuartiges niedrigdimensionales Spinsystem mit ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften identifiziert wurde, große Aufmerksamkeit auf sich gezogen.

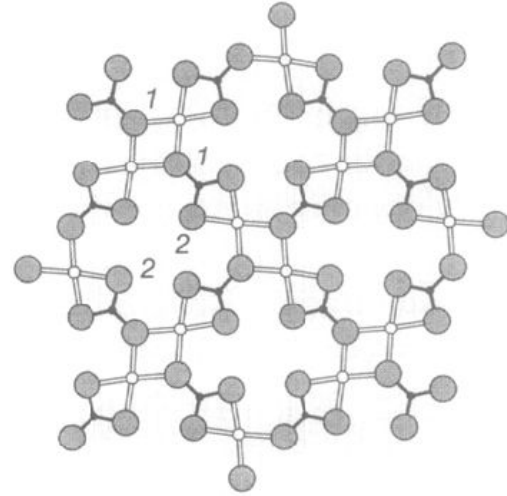
Die Synthese und die Strukturbestimmung von  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  erfolgten bereits einige Jahre vorher [Smith91]. Es liegt ein tetragonales Kristallsystem mit den Gitterkonstanten  $a = b = 8,995 \text{ \AA}$  und  $c = 6,649 \text{ \AA}$  vor (Raumgruppe  $I\bar{4}2m$ ). Senkrecht zur  $c$ -Richtung orientierte Sr- und  $\text{CuBO}_3$ -Ebenen wechseln einander ab. Abb. 5.1 zeigt einen Ausschnitt aus den  $\text{CuBO}_3$ -Ebenen; sie bestehen aus  $\text{CuO}_4$ -Rechtecken und  $\text{BO}_3$ -Dreiecken.<sup>1</sup>

Alle  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen ( $S = 1/2$ ) besetzen kristallographisch äquivalente Plätze und sind paarweise als Dimere angeordnet. Es stehen zwei parallele Cu-O-Cu-Austauschpfade für eine Intra-Dimer-Wechselwirkung mit Austauschkonstante  $J$  zur Verfügung. Allerdings sind die Dimere über die  $\text{BO}_3$ -Gruppen miteinander gekoppelt, weshalb auch eine Inter-Dimer-Wechselwirkung  $J'$  auftritt. Das so entstehende zweidimensionale Netzwerk ist auf der linken Seite von Abb. 5.2 gezeigt. Es ist topologisch äquivalent zu einem Modell, das schon 1981 von Shastry und Sutherland entworfen wurde [Shastry81] und das auf der rechten Seite der Abbildung zu sehen ist.

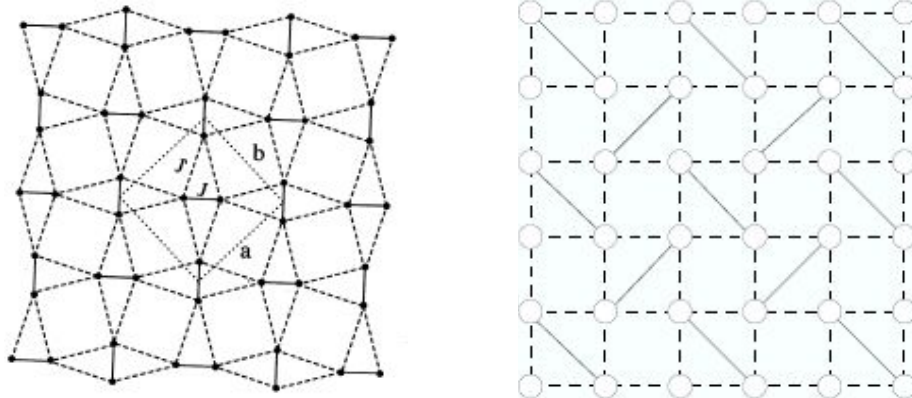
In der folgenden Zusammenstellung der zentralen theoretischen Ergebnisse zum Shastry-Sutherland-Modell wird von Austauschwechselwirkungen vom Heisenberg-Typ mit antiferromagnetischen Kopplungskonstanten  $J, J' > 0$  ausgegangen. Während Letzteres für  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  der Fall ist, ist das Heisenberg-Modell nur näherungsweise anwendbar. So zeigten ESR-Experimente Anisotropieeffekte, die nicht allein mit einem anisotropen  $g$ -Tensor erklärt werden können [Nojiri99]. Als Grund wurde in dieser Veröffentlichung eine Anisotropie in den

---

<sup>1</sup>Die  $\text{CuBO}_3$ -„Ebenen“ sind bei Raumtemperatur und darunter leicht gewellt. Erst ab einer Temperatur von 395 K, bei der ein struktureller Phasenübergang auftritt, liegen alle Atome in einer Ebene [Sparta01].



**Abbildung 5.1:** Anordnung der Ionen in den  $\text{CuBO}_3$ -Ebenen von  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . Große Kreise:  $\text{O}^{2-}$ , kleine offene Kreise:  $\text{Cu}^{2+}$ , kleine gefüllte Kreise:  $\text{B}^{3+}$ . Entnommen aus [Smith91].



**Abbildung 5.2:** Links: Das zweidimensionale Modell der Austauschwechselwirkungen in  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . Das Quadrat deutet die Einheitszelle an (entnommen aus [Kageyama98]). Rechts: Das topologisch äquivalente Shastry-Sutherland-Modell (entnommen aus [Miyahara00]). In beiden Bildern ist die Austauschkonstante  $J$  mittels durchgezogener und  $J'$  mittels gestrichelter Linien gekennzeichnet.

Austauschkonstanten angesehen, während später Hinweise auf eine Dzyaloshinski-Moriya-Wechselwirkung berichtet wurden [Cépas01].

Shastry und Sutherland konstruierten ihr Modell mit seinen orthogonal zueinander stehenden Dimeren gerade so, dass in einem gewissen Parameterbereich, nämlich für ein nicht zu großes Verhältnis  $J'/J$ , ein einfacher, analytisch exakt angebbarer Grundzustand vorliegt. Dies ist normalerweise selbst bei einfach erscheinenden Modellen wie etwa der alternierenden Spinkette nicht der Fall (vgl. die Bemerkungen auf Seite 37). Bei diesem Grundzustand handelt es sich um das direkte Singulettprodukt

$$|\Psi\rangle = \prod_d |s\rangle_d, \quad (5.1)$$

der Index  $d$  läuft dabei über alle Dimere. Es lässt sich nämlich leicht zeigen, dass dieser Zustand für jedes Verhältnis  $J'/J$  ein Eigenzustand des Hamiltonoperators ist. Da er im Grenzfall  $J' = 0$  (isolierte Dimere) auch der Grundzustand ist, der durch eine endliche Energielücke  $\Delta = J$  von den Tripletanregungen getrennt ist, muss er auch noch für kleine  $J'/J$  der Grundzustand sein. Trotz endlicher Interdimer-Kopplung  $J'$  sind also Spins, die zu verschiedenen Dimeren gehören, im Grundzustand völlig unkorreliert. Benachbarte Spins auf demselben Dimer sind hingegen antiparallel orientiert.

Im Grenzfall  $J = 0$  ergibt sich ein anderes Bild. Das Modell vereinfacht sich dann zum antiferromagnetischen  $S=1/2$ -Quadratgitter. Dessen Grundzustand ist vom Néel-Typ mit langreichweitiger Ordnung (siehe etwa [Liang88]) und antiparalleler Ausrichtung der in Abb. 5.2 mit gestrichelten Linien verbundenen Spins. Daraus ergibt sich — anders als beim Singulettzustand — eine ferromagnetische Anordnung der beiden Dimerspins. Demnach stellt das Shastry-Sutherland-Modell ein sogenanntes frustriertes System dar, bei dem Phasen mit unterschiedlichen Spinausrichtungen miteinander konkurrieren. Theoretische Untersuchungen haben ergeben, dass ausgehend von  $J' = 0$  mit steigendem  $J'/J$  die Energielücke  $\Delta$  immer kleiner wird und bei  $J'/J = 0,69 \pm 0,01$  schließlich verschwindet [Miyahara99]. An diesem quantenkritischen Punkt wird der Singulettzustand als Grundzustand abgelöst, allerdings noch nicht direkt vom Néel-Zustand, da noch eine Zwischenphase auftritt. Es handelt sich um eine „Plakettenphase“ vom RVB-Typ, vergleiche die Diskussion dazu im Überblicksartikel [Miyahara03].

Eine weitere Besonderheit des Shastry-Sutherland-Modells ist durch die Natur der tiefstliegenden Tripletanregungen in der Singulettphase ( $J'/J < 0,69$ ) gegeben. Als Folge der Frustration im System weisen diese Anregungen selbst für eine vergleichsweise starke Kopplung zwischen den Dimeren annähernd keine Dispersion auf [Miyahara99]. Dies konnte für  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  auch experimentell durch inelastische Neutronenstreuung bestätigt werden [Kageyama00a]. Daher spricht man besser von lokalisierten Triplets und nicht mehr von Magnonen, die auf dem Gitter propagieren können.

Allerdings sind — anders als die Singulett des Grundzustands — diese Triplettts nicht mehr auf ein einzelnes Dimer beschränkt, sondern es sind auch Nachbarspins involviert. Dies führt gerade zu der Reduktion der Energielücke für  $J' > 0$ . Wenn zwei Triplettts zu dicht benachbart sind, ist dies in der Regel energetisch ungünstig, das heißt es liegt eine abstoßende Wechselwirkung vor. Solange die Tripletttdichte gering ist, also für  $k_B T \ll \Delta$  und kleine Magnetfelder, ist der mittlere Triplett-Triplett-Abstand hoch und die gegenseitige Abstoßung spielt noch keine Rolle.<sup>2</sup> In diesem Bereich sollte sich das System folglich mit dem Modell der isolierten Dimere beschreiben lassen, wobei natürlich anstatt des realen Werts  $J$  die renormierte Energielücke  $\Delta$  für die Intradimer-Kopplung verwendet werden muss.

In Abb. 5.3 sind Messdaten aus [Kageyama99b] zur magnetischen Suszeptibilität  $\chi(T)$  an einem  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ -Einkristall und an einer Pulverprobe gezeigt. Auffallend ist, dass der langsame Anstieg von  $\chi(T)$  mit fallender Temperatur ziemlich abrupt von dem Abfall auf Null für  $T \rightarrow 0$  aufgrund der Energielücke unterbrochen wird, was zu einem recht spitzen Maximum bei  $T = 18$  K führt. Im Nebenbild ist der Tieftemperaturbereich vergrößert dargestellt. Für die beiden Einkristallmessungen ist hier zusätzlich der durch Subtraktion eines paramagnetischen Verunreinigungs- und eines diamagnetischen Beitrages gewonnene intrinsische Beitrag gezeigt.

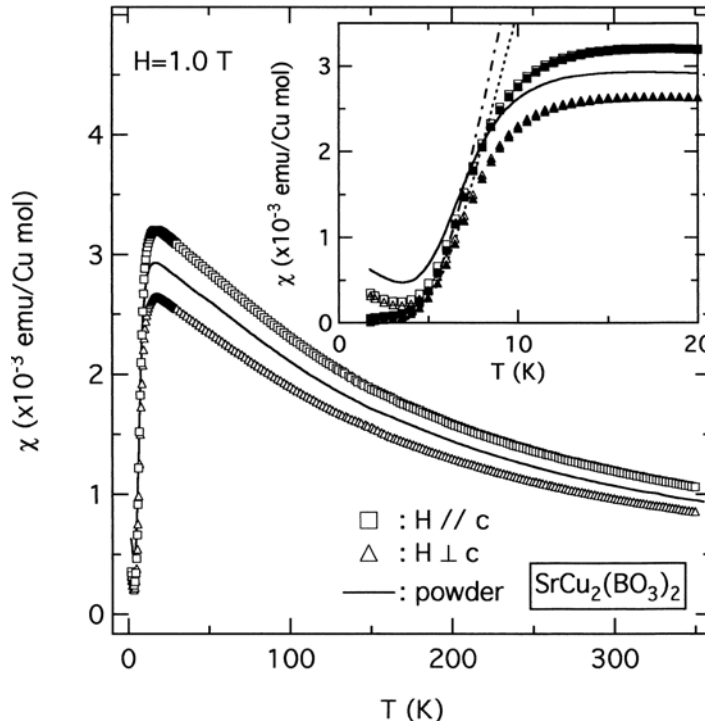
An diese beiden Datensätze lässt sich für tiefe Temperaturen unterhalb von etwa 7 K wie erwartet die Suszeptibilität isolierter Dimere (Gleichung 2.17) anpassen. Dabei wurden unterschiedliche, mittels ESR-Messungen bestimmte  $g$ -Faktoren  $g_{\parallel} = 2,28$  und  $g_{\perp} = 2,07$  verwendet, um der magnetischen Anisotropie Rechnung zu tragen. Der aus der Anpassung hervorgehende Wert der Energielücke,  $\Delta/k_B = 34$  K, stimmt gut mit dem in verschiedenen anderen Experimenten ermittelten Wert von  $\Delta/k_B = 35 \pm 1$  K überein, vergleiche Tabelle 1 in [Miyahara03]. Für höhere Temperaturen versagt das isolierte Dimermodell jedoch völlig. Die in der Abbildung nicht gezeigten Maxima der Anpassungskurven liegen zwar noch ungefähr bei der richtigen Temperatur, der Maximalwert  $\chi_{\text{max}}$  wird jedoch um einen Faktor 3–4 überschätzt. Hier wirken sich also die Wechselwirkungen zwischen den Triplettts bzw. Spinkorrelationen entscheidend aus.

Miyahara und Ueda ist es gelungen, an den Suszeptibilitätsverlauf aus Abb. 5.3 im ganzen Temperaturbereich in guter Qualität eine Modellkurve anzupassen [Miyahara00]. Dazu verwendeten sie die Werte  $J/k_B = 85$  K,  $J'/k_B = 54$  K und  $J''/k_B = 8$  K. Dabei wurde mit  $J''$ , einer zusätzlichen, mit der Kristallstruktur verträglichen Austauschkonstante zwischen benachbarten  $\text{CuBO}_3$ -Ebenen, das

---

<sup>2</sup>Ganz ähnlich wird in Abschnitt 4.6 begründet, warum das Modell unabhängiger Magnonen (IMA) die alternierende Spinkette bei tiefen Temperaturen gut beschreibt, nur dass dort die Triplettanregungen nicht lokalisiert sind.

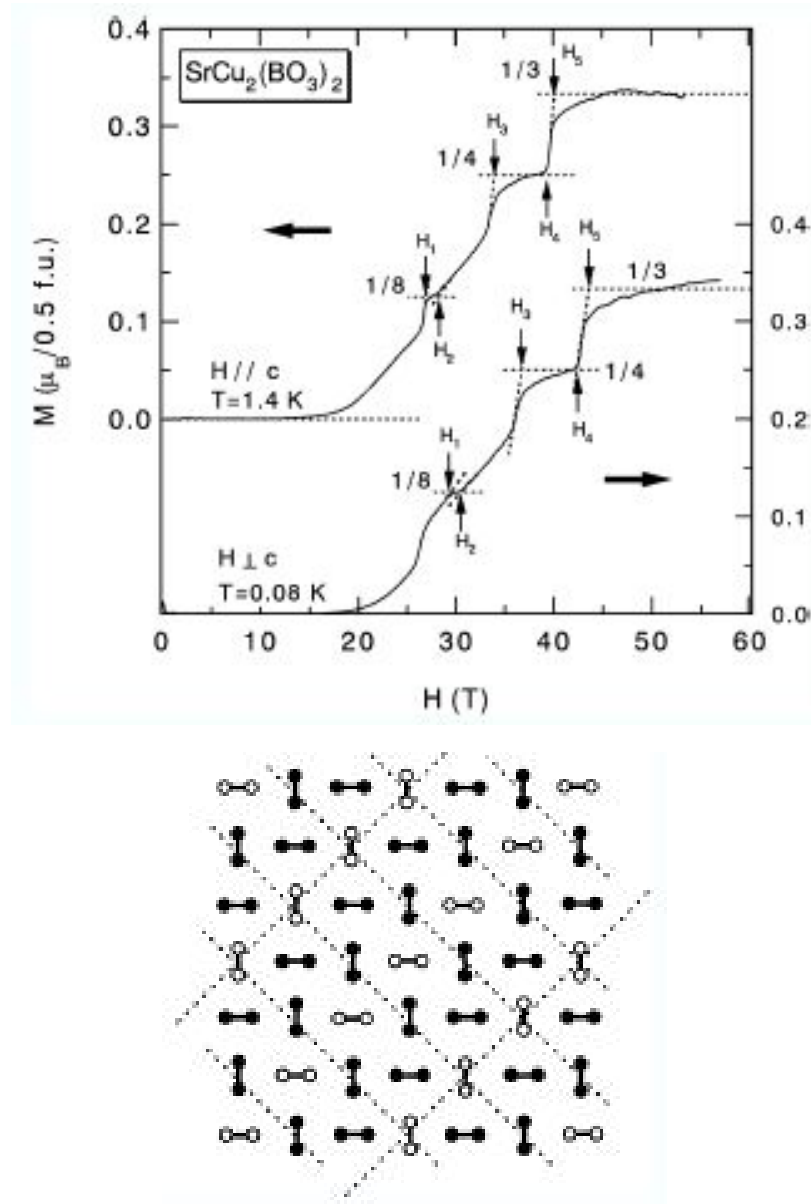




**Abbildung 5.3:** Am Einkristall für  $B \parallel c$  ( $\square$ ) und  $B \perp c$  ( $\triangle$ ) und an einer Pulverprobe (—) gemessene magnetische Suszeptibilität von  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . Im Nebenbild ist der Tieftemperaturbereich vergrößert gezeigt. Dort sind zusätzlich die intrinsischen Beiträge für die beiden Einkristallmessungen (entsprechende gefüllte Symbole) und Anpassungen daran mit dem isolierten Dimermodell, (— · —) für  $B \parallel c$  und (— · —) für  $B \perp c$ , eingetragen. Entnommen aus [Kageyama99b].

Modell in die dritte Dimension erweitert. Die Autoren konnten aber zeigen, dass sich  $J''$  nur bei hohen Temperaturen auswirkt und die besonderen Eigenschaften des Shastry-Sutherland-Modells, den exakten Singulett-Grundzustand und die Lokalisierung der Tripletanregungen, unberührt lässt. Die genannten Austauschkonstanten reproduzieren auch die gemessene Energielücke. Mit den oben genannten Werten ergibt sich ein Verhältnis  $J'/J = 0,635$ . Danach liegt  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  nicht weit vom quantenkritischen Punkt  $J'/J = 0,69$  entfernt. Entsprechend sollte die Frustration im System besonders stark ausgeprägt sein. Eine Konsequenz der starken Frustration ist laut [Miyahara99] gerade die ungewöhnliche Form der Suszeptibilitätskurve.

Die Lokalisierung der Triplets und ihre abstoßende Wechselwirkung sind die Ursache für die wohl spektakulärste Eigenschaft von  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , nämlich die bei hinreichend tiefen Temperaturen sichtbaren Magnetisierungsplateaus. Da sie nicht Gegenstand der hier durchgeführten Untersuchungen sind, wird von ei-



**Abbildung 5.4:** Oben: Pulsfeld-Magnetisierungsmessungen an einem  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ -Einkristall mit einer Feldorientierung parallel bzw. senkrecht zur  $c$ -Achse des Kristalls. Unten: Die vermutete regelmäßige Anordnung der Triplets in den  $\text{CuBO}_3$ -Ebenen für das  $1/3$ -Plateau. Die Triplets sind durch offene Symbole gekennzeichnet. Beide Bilder stammen aus [Onizuka00].

ner detaillierten Diskussion abgesehen. Mit größer werdendem Magnetfeld wird die Energielücke zwischen dem Grundzustand und den Tripletanregungen kleiner und verschwindet schließlich vollständig. Erhöht man das Magnetfeld aber noch weiter, so tritt in gewissen Feldintervallen wieder eine Energielücke auf. Dabei entspricht der neue Grundzustand einer bestimmten, energetisch besonders günstigen regelmäßigen Anordnung von lokalisierten Tripletzuständen, deren magnetisches Moment in Feldrichtung orientiert ist. In diesen Intervallen ist die Magnetisierung für  $T = 0$  feldunabhängig. Man beobachtet also Plateaus bei gewissen Bruchteilen der Sättigungsmagnetisierung.

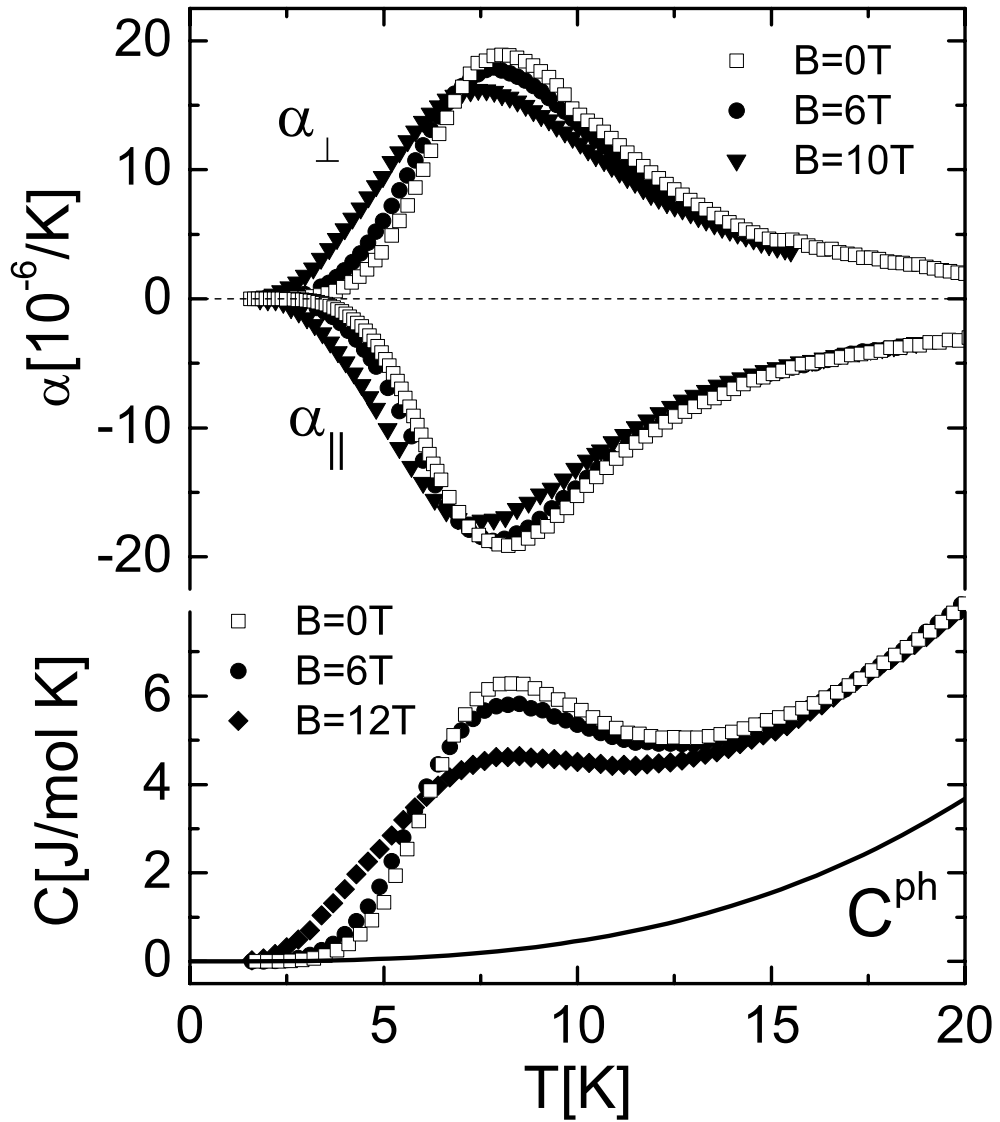
In der oberen Hälfte von Abb. 5.4 sind Magnetisierungsmessungen an einem  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ -Einkristall für zwei verschiedene Orientierungen des Kristalls relativ zum Magnetfeld gezeigt [Onizuka00]. Man erkennt in beiden Messungen deutlich ausgeprägte Magnetisierungsplateaus bei  $1/8$ ,  $1/4$  und  $1/3$  der Sättigungsmagnetisierung. Besonders breit und damit stabil (große Energielücke) ist das  $1/3$ -Plateau, dessen oberes Ende offenbar höher liegt als das in dieser Messung erreichte Maximalfeld. Am Beispiel dieses Plateaus ist im unteren Teil der Abbildung die vermutete Anordnung der Triplets dargestellt.

Es soll noch erwähnt werden, dass spezielle Konfigurationen zweier oder mehrerer Triplets existieren, bei denen eine anziehende statt einer abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Triplets vorliegt, was zu gebundenen Zuständen führen kann. Diese sogenannten *bound states* wurden in mehreren Experimenten beobachtet, etwa mit Raman- [Lemmens00] oder inelastischer Neutronenstreuung [Kageyama00a]. Dabei konnte auch nachgewiesen werden, dass die *bound states* deutlich beweglicher als die nahezu lokalisierten einfachen Tripletanregungen sind.

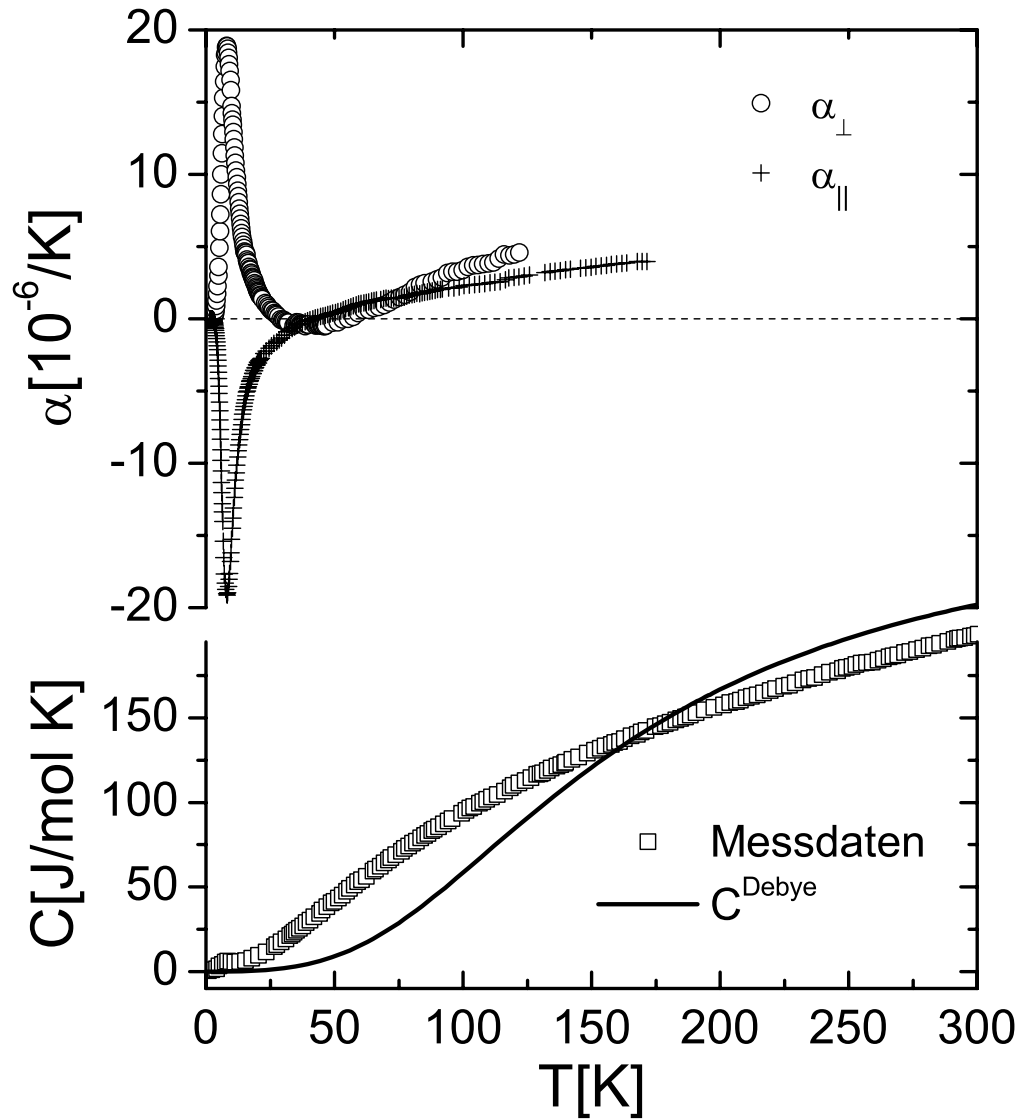
## 5.2 Thermische Ausdehnung

Der Einkristall, an dem die thermischen Ausdehnungsmessungen vorgenommen wurden, stammt aus Züchtungsexperimenten von H. Kageyama (ISSP, Universität Tokio). Die Züchtungsmethode wird im Detail in [Kageyama99a] beschrieben. Mit diesem Verfahren konnten zum ersten Mal größere Einkristalle hoher Qualität hergestellt werden. Die Form des Kristalls legte Messungen entlang der  $[001]$ - und der  $[110]$ -Richtung nahe. Wegen der tetragonalen Symmetrie des Systems ist die thermische Ausdehnung innerhalb der  $\text{CuBO}_3$ -Ebenen isotrop. Daher werden die Ausdehnungskoeffizienten im Folgenden mit  $\alpha_\perp$  (senkrecht zu den  $\text{CuBO}_3$ -Ebenen) und  $\alpha_\parallel$  (parallel zu den  $\text{CuBO}_3$ -Ebenen) bezeichnet. Die Länge des Kristalls in Messrichtung betrug  $l_\perp = 1,286$  mm bzw.  $l_\parallel = 3,45$  mm.

Im oberen Teil von Abb. 5.5 sind  $\alpha_\perp$  und  $\alpha_\parallel$  im Tieftemperaturbereich für verschiedene Magnetfelder (Feldrichtung = Messrichtung) aufgetragen. Die Kurven für die beiden Messrichtungen sind hier nahezu spiegelbildlich zueinander,



**Abbildung 5.5:** Oben: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient eines  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ -Einkristalls senkrecht bzw. parallel zu den  $\text{CuBO}_3$ -Ebenen für verschiedene Magnetfelder im Temperaturbereich bis 20 K. Unten: Daten zur spezifischen Wärme von  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  für verschiedene Magnetfelder im gleichen Temperaturbereich, entnommen aus [Kageyama00b]. Die durchgezogene Linie entspricht einer Abschätzung des phononischen Beitrags durch die Autoren,  $C^{\text{ph}} = \beta T^3$  mit  $\beta = 0,46 \text{ mJ/K}^4\text{mol}$ .



**Abbildung 5.6:** Oben: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient eines  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ -Einkristalls senkrecht bzw. parallel zu den  $\text{CuBO}_3$ -Ebenen im Bereich  $T < 120$  K für  $\alpha_{\perp}$  bzw.  $T < 170$  K für  $\alpha_{\parallel}$  ( $B = 0$ ). Unten: Spezifische Wärme von  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  im Temperaturbereich bis 300 K, die Daten sind [Vasil'ev01] entnommen. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung nach dem Debye-Modell ( $\theta_D = 670$  K) im Bereich zwischen 100 und 300 K.

unterscheiden sich also im Wesentlichen nur um ein Vorzeichen. Man erkennt in den Nullfelddaten eine ausgeprägte Anomalie mit einem Extremum bei 8,1 K. Der magnetische Ursprung der Anomalie wird durch den sehr schnellen Abfall auf Null für  $T \rightarrow 0$  — in Übereinstimmung mit der bekannten Energielücke im System — und vor allem durch die starke Magnetfeldabhängigkeit deutlich: Die Höhe bzw. Tiefe der Anomalie wird mit steigendem Feld kleiner, ihre Position verschiebt sich zu tieferen Temperaturen, und der Abfall auf Null für kleine Temperaturen erfolgt deutlich langsamer. All dies ist für eine sich im Magnetfeld schließende Energielücke zu erwarten, wie auch ein Vergleich mit den Messergebnissen zu HP-VOPO (Abb. 4.19) deutlich macht.

Im unteren Teil von Abb. 5.5 sind Daten zur spezifischen Wärme dargestellt, die von Kageyama *et al.* an einem  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ -Einkristall gemessen wurden [Kageyama00b]. Auch hier zeigt sich eine deutliche Anomalie bei der gleichen Temperatur wie in der thermischen Ausdehnung, und auch das Verhalten im Magnetfeld ist entsprechend. Der einzige qualitative Unterschied besteht in einem erneuten Anstieg der spezifischen Wärme ab 12 K, der auf einen schon bei tiefen Temperaturen signifikanten phononischen Beitrag hindeutet.

Dieses unterschiedliche Gewicht des phononischen Beitrags in den beiden Messgrößen wird besonders in den Hochtemperaturdaten aus Abb. 5.6 deutlich. Im oberen Teil ist dort die thermische Ausdehnung im Nullfeld bis zur jeweils maximalen Messtemperatur gezeigt. Ab  $T \approx 50$  K lässt sich zwar ein phononischer Beitrag erahnen, er erreicht aber nie auch nur annähernd die Größe der Tieftemperaturanomalie. Auch absolut betrachtet ist der Phononenbeitrag — zumindest soweit er gemessen wurde — ungewöhnlich klein und weist auf ein außergewöhnlich hartes Gitter hin. Ein anderes Bild zeigt sich bei der spezifischen Wärme im unteren Teil der Abbildung. Da in [Kageyama00b] nur Daten bis 25 K gezeigt sind, wurde auf die Messwerte aus einer späteren Veröffentlichung zurückgegriffen [Vasil'ev01]. Auf einer Temperaturskala bis 300 K betrachtet erscheint die Tieftemperaturanomalie nur als verschwindend kleiner Buckel. Der Vergleich der thermischen Ausdehnungs- mit den spezifischen Wärmedaten lässt also auf sehr viel größere magnetische als phononische Grüneisenparameter schließen.

Der große phononische Beitrag zur spezifischen Wärme erschwert die Analyse des Tieftemperaturbereichs, insbesondere weil sich dieser Beitrag nicht mit dem einfachen Debye-Modell beschreiben lässt. Die durchgezogene Linie in Abb. 5.6 ist das Ergebnis der Anpassung eines Debye-Verlaufs an die Messdaten. Sie wurde nur in dem Bereich oberhalb von 100 K durchgeführt, in dem kein nennenswerter magnetischer Beitrag mehr vorliegen sollte.<sup>3</sup> Der einzige Anpassungsparameter ist die Debye-Temperatur, für die sich  $\theta_D = 670$  K ergibt. Die deutliche Abweichung vom Debye-Modell, zu dessen vereinfachenden Annahmen ja auch die

---

<sup>3</sup>Nach [Kageyama00b] liegt bei  $T = 20$  K schon über die Hälfte der zu erwartenden molaren magnetischen Entropie von  $2R \ln 2$  vor.

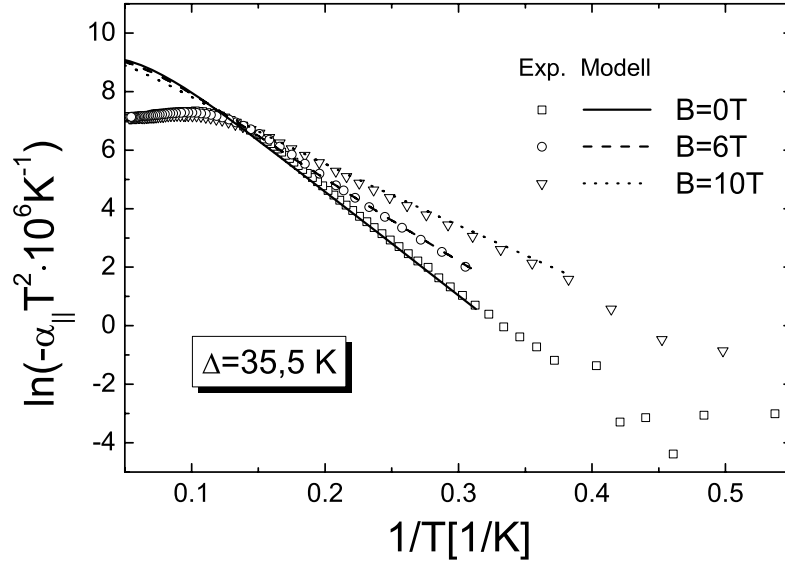
eines isotropen Festkörpers gehört, lässt sich durch die starke Anisotropie des elastischen Verhaltens bzw. der Schallgeschwindigkeiten erklären, die wiederum in der Schichtstruktur von  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  begründet liegt und auf die später noch näher eingegangen wird. Die Richtungsabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit führt zu einer Verbreiterung des Phononenspektrums und damit auch zu einer Verbreiterung des Anstiegs der phononischen spezifischen Wärme gegenüber dem Debye-Verlauf.

Bei tiefen Temperaturen unterschätzt die gezeigte Debye-Anpassung den phononischen Beitrag deutlich. Realistischer, wenn auch immer noch mit einer großen Unsicherheit behaftet, erscheint hier die in Abb. 5.5 eingetragene Kurve  $C^{\text{ph}} = \beta T^3$  mit  $\beta = 0,46 \text{ mJ/K}^4\text{mol}$ , die gemäß Gleichung 2.13 einer Debye-Temperatur von nur 360 K entspräche. Sie wurde in [Kageyama00b] als derjenige  $T^3$ -Verlauf bestimmt, nach dessen Subtraktion die spezifischen Wärmedaten bei den tiefsten Temperaturen am besten dem isolierten Dimermodell folgen.

Es soll nun gezeigt werden, dass sich auch die thermische Ausdehnung bei sehr tiefen Temperaturen mit dem isolierten Dimermodell beschreiben lässt, wie schon im letzten Abschnitt für die Suszeptibilität gezeigt. Im Gegensatz zur spezifischen Wärme bzw. Suszeptibilität tritt dabei kein störender phononischer bzw. paramagnetischer Beitrag auf. Ausgehend von einer Proportionalität zwischen thermischer Ausdehnung und spezifischer Wärme in dem Temperaturbereich, in dem die Anpassungen vorgenommen werden, sollte  $\alpha(T)$  also der Gleichung 2.18 bzw. den entsprechenden Formeln im Magnetfeld genügen, allerdings multipliziert mit einem feldunabhängigen Vorfaktor  $\gamma$ .

In Abb. 5.7 sind die Datensätze für  $\alpha_{\parallel}$  in den unterschiedlichen Magnetfeldern in der Auftragung  $\ln(-\alpha_{\parallel} T^2 \cdot 10^6 \text{K}^{-1})$  gegen  $1/T$  dargestellt. Eine ungewichtete Anpassung in einer gewöhnlichen Auftragung  $\alpha_{\parallel}$  gegen  $T$  würde aufgrund des exponentiellen Abfalls der Daten vor allem durch einige wenige Punkte am oberen Rand des gewählten Anpassungsintervalls bestimmt, wo womöglich schon Abweichungen vom isolierten Dimermodell auftreten. Dies wird durch die logarithmische Auftragung verhindert. Außerdem hat sie den Vorteil, dass man bei isolierten Dimeren für große  $1/T$ -Werte einen linearen Verlauf mit der Steigung  $-(\Delta - g\mu_B B)/k_B$  erwartet. Daher lassen sich die Messpunkte bei den aller kleinsten Temperaturen, die aufgrund der Kleinheit der thermischen Ausdehnung einen großen relativen Fehler in  $\alpha_{\parallel}$  haben und zu der in der Abbildung erkennbaren Streuung führen, leicht erkennen und aus dem Anpassungsintervall herausnehmen.

Das Ergebnis einer gemeinsamen Anpassung an die drei Messkurven mit dem isolierten Dimermodell im Bereich ab  $1/T = 0,2 \text{ K}^{-1}$  ist in Abbildung 5.7 mit-eingetragen. Anpassungsparameter waren nur die Nullfeld-Energielücke  $\Delta$  und der Vorfaktor  $\gamma$ . Für den g-Faktor, der für die Anpassung der Messungen im Magnetfeld von Belang ist, wurde der aus ESR-Messungen stammende Wert  $g_{\parallel} = 2,28$  verwendet [Nojiri99]. Die Daten werden ab  $1/T \approx 0,13 \text{ K}^{-1}$ , also unterhalb



**Abbildung 5.7:** Symbole: Thermische Ausdehnung  $\alpha_{||}$  von  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  parallel zu den  $\text{CuBO}_3$ -Ebenen für verschiedene Magnetfelder in der Auftragung  $\ln(-\alpha_{||} T^2 \cdot 10^6 \text{K}^{-1})$  gegen  $1/T$ . Linien: Ergebnis einer im Haupttext näher beschriebenen gemeinsamen Anpassung an die drei Messkurven mit Hilfe des isolierten Dimermodells.

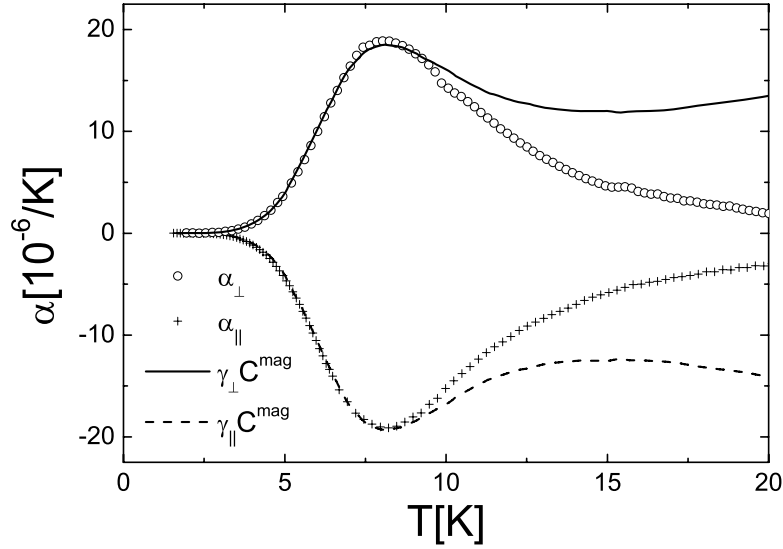
von  $T \approx 7,5 \text{ K}$ , gut wiedergegeben, für höhere Temperaturen nicht mehr. Es ergibt sich eine Energielücke von  $\Delta = 35,5 \text{ K}$ . Eine analoge Anpassung unter Verwendung von  $\alpha_{\perp}$  führt zu  $\Delta = 34,3 \text{ K}$ . Beide Werte stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen mit den Literaturangaben  $\Delta = 35 \pm 1 \text{ K}$  überein.

Dass das isolierte Dimermodell aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Triplets nur für die tiefsten Temperaturen zulässig ist, wurde schon in Abschnitt 5.1 angesprochen. Wie Abb. 5.8 zeigt, ist allerdings auch die einfache Proportionalität zwischen den magnetischen Beiträgen zur thermischen Ausdehnung und zur spezifischen Wärme,  $\alpha^{\text{mag}}$  und  $C^{\text{mag}}$ , nur bei tiefen Temperaturen erfüllt. Dort sind gemeinsam mit den thermischen Ausdehnungsdaten in beiden Messrichtungen die Größen  $\gamma_{\perp} C^{\text{mag}}$  und  $\gamma_{||} C^{\text{mag}}$  aufgetragen. Die Vorfaktoren wurden dabei so gewählt, dass eine möglichst gute Übereinstimmung mit den jeweiligen Ausdehnungsdaten für sehr tiefe Temperaturen vorliegt:

$$\gamma_{\perp} = 3,06 \cdot 10^{-6} \text{ mol/J}, \quad \gamma_{||} = -3,19 \cdot 10^{-6} \text{ mol/J}.$$

Während zur Berechnung von  $C^{\text{mag}}$  von der spezifischen Wärme der phononische Beitrag aus Abb. 5.5 abgezogen wurde, blieben die thermischen Ausdeh-





**Abbildung 5.8:** Thermische Ausdehnung  $\alpha_{\perp}$  bzw.  $\alpha_{\parallel}$  von  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  ( $B = 0$  T) zusammen mit zur spezifischen Wärme proportionalen Kurven  $\gamma_{\perp}C^{\text{mag}}$  bzw.  $\gamma_{\parallel}C^{\text{mag}}$ .  $C^{\text{mag}}$  wurde aus den in [Kageyama00b] gegebenen Nullfelddaten zur spezifischen Wärme durch Subtraktion des dort abgeschätzten phononischen Beitrages gebildet.

nungsdaten aufgrund der Kleinheit von  $\alpha^{\text{ph}}$  bei tiefen Temperaturen unkorrigiert.

Eine Proportionalität zwischen  $\alpha^{\text{mag}}$  und  $C^{\text{mag}}$  liegt nur bis etwa 9,5 K vor. Die Abweichung zu höheren Temperaturen hin erscheint zu groß, um sie allein mit einem falsch abgeschätzten phononischen Beitrag begründen zu können. Stattdessen legt das Vorhandensein von (mindestens) zwei magnetischen Austauschkonstanten  $J$  und  $J'$  in  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  eine Erklärung gemäß Abschnitt 4.7 nahe, wobei nur  $J_1$  und  $J_2$  durch  $J$  und  $J'$  ersetzt werden müssen: Neben einem zu  $C^{\text{mag}}$  proportionalen Term tritt demnach in  $\alpha^{\text{mag}}$  noch ein zweiter Summand auf, der proportional zur Entropieableitung  $(\partial S^{\text{mag}}/\partial \Delta^*)_t$  ist, mit  $\Delta^* = \Delta/J$  und  $t = k_B T/J$ . Da die Anomalie bei etwa 8 K offenbar auch schon in  $C^{\text{mag}}$  sehr ausgeprägt ist, ist hier im Unterschied zu HP-VOPO nicht auf Anhieb ersichtlich, ob der zweite Summand überhaupt einen signifikanten Beitrag liefert. Darauf weist aber neben der fehlenden Proportionalität in Abb. 5.8 insbesondere der Verlauf von  $\alpha_{\perp}(T)$  hin, siehe Abb. 5.6. Bei 40 K tritt hier ein im Negativen liegendes, schwach ausgeprägtes Minimum auf, welches nicht zusammen mit dem Maximum bei 8 K allein durch einen zu  $C^{\text{mag}}$  proportionalen Beitrag erklärt werden kann.

Eine quantitative Analyse wie im letzten Kapitel, in Verbindung mit einer Zer-

legung der thermischen Ausdehnung in die einzelnen Beiträge, kann hier nicht gegeben werden, da Rechnungen zu der Größe  $(\partial S^{\text{mag}}/\partial \Delta^*)_t$  bislang fehlen. Von Rechnungen zu  $C^{\text{mag}}$  für verschiedene Werte von  $J$  und  $J'$  ( $J'' = 0$ ) wurde schon in [Miyahara00] berichtet. Dort wurde auch versucht, unter Verwendung dieser Ergebnisse die gemessene spezifische Wärme zu beschreiben. Dabei traten insbesondere oberhalb von 15 K größere Abweichungen auf, die wahrscheinlich mit der Unkenntnis des phononischen Beitrags zusammenhängen. Eine Anpassung an die thermischen Ausdehnungsmessungen würde womöglich zu einer deutlich besseren Übereinstimmung führen, da der phononische Beitrag hier eine weitaus geringere Rolle spielt. Dies könnte dann eine unabhängige Überprüfung der Größe der Austauschkonstanten in  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  ermöglichen.

### 5.3 Diskussion der Spin-Phonon-Wechselwirkung

Dass die Tieftemperaturanomalie in den thermischen Ausdehnungsdaten sehr viel ausgeprägter hervortritt als in der spezifischen Wärme, weist — ähnlich wie bei HP-VOPO — auf eine starke Spin-Phonon-Wechselwirkung in  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  hin. Sie wurde schon in einigen anderen Experimenten nachgewiesen. So zeigten Ultraschallmessungen im Pulsfeld [Zherlitsyn00, Wolf01b] ein starkes „Weichwerden“ der elastischen Konstanten  $c_{11}$  und  $c_{66}$  in den Magnetfeldbereichen, die zwischen den Magnetisierungsplateaus liegen (vgl. Abb. 5.4). Dies wurde auf eine resonante Wechselwirkung zwischen der Schallwelle und den magnetischen Anregungen zurückgeführt. Besonders dramatisch ist das Weichwerden der durch  $c_{66}$  bestimmten Schermode (bis zu 25 %). Weiterhin tritt in der Wärmeleitfähigkeit von  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  ein Minimum bei einer Temperatur von ungefähr 10 K auf [Vasil'ev01, Hofmann01], das von den Autoren als eine Konsequenz der Streuung wärmeleitender Phononen an magnetischen Anregungen interpretiert wurde.

Aus den Ultraschallmessungen konnte der Wert dreier elastischer Konstanten bestimmt werden (bei  $B = 0$  und  $T = 1,5$  K):  $c_{11} = 25,8 \cdot 10^{10}$  N/m<sup>2</sup>,  $c_{66} = 8,2 \cdot 10^{10}$  N/m<sup>2</sup> und  $c_{44} = 0,96 \cdot 10^{10}$  N/m<sup>2</sup> [Wolf01b]. Für tetragonale Systeme der Raumgruppe  $I\bar{4}2m$  gibt es aber 6 unabhängige elastische Konstanten [Wallace72]:

$$\begin{aligned} c_{11} &= c_{22}, & c_{33}, & & c_{12} &= c_{21}, \\ c_{13} &= c_{23} = c_{31} = c_{32}, & c_{44} &= c_{55} & \text{und} & c_{66}. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Alle nicht aufgeführten Tensorkomponenten  $c_{ij}$  verschwinden. Die Abschätzung der unbekannten elastischen Konstanten mit Hilfe einer isotropen Näherung (Gleichung 4.24), wie bei HP-VOPO geschehen, ist für  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  sicherlich nicht sinnvoll. Dies erkennt man schon daran, dass sich  $c_{44}$  und  $c_{66}$ , die im isotropen Fall identisch sein sollten, um fast eine Größenordnung unterscheiden.

### 5.3 Diskussion der Spin-Phonon-Wechselwirkung

Der Grund der großen Anisotropie des elastischen Verhaltens ist in der Schichtstruktur von  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  zu suchen: Die Bindungskräfte innerhalb der  $\text{CuBO}_3$ -Ebenen sind viel stärker als diejenigen, welche die Ebenen miteinander verbinden. Dies wird durch die bevorzugte Spaltrichtung der Kristalle senkrecht zur  $c$ -Achse anschaulich bestätigt.

Aufgrund der fehlenden Information über den elastischen Tensor lässt sich nur die Größenordnung der magnetischen Grüneisenparameter abschätzen. In Abschnitt 5.2 wurde gezeigt, dass der Tieftemperaturbereich nur durch eine einzige magnetische Energieskala bestimmt ist, nämlich durch die Energielücke  $\Delta$  zwischen dem Grundzustand und den Triplettanregungen. Demnach sollten sich hier die Gleichungen A.5 aus dem Anhang anwenden lassen, wobei  $J$  durch  $\Delta$  zu ersetzen ist. Aus der Inversion dieser Gleichungen folgt unter Verwendung der Beziehungen 5.2:

$$\Gamma_1^\Delta = -\frac{\partial \ln \Delta}{\partial \varepsilon_a} = V_{\text{mol}} ([c_{11} + c_{12}] \gamma_{\parallel} + c_{13} \gamma_{\perp}) . \quad (5.3)$$

Dabei sind  $\gamma_{\parallel}$  und  $\gamma_{\perp}$  die auf Seite 76 angegebenen Proportionalitätsfaktoren zwischen thermischer Ausdehnung und spezifischer Wärme, die betragsmäßig in etwa gleich groß sind, aber unterschiedliche Vorzeichen haben. Aus den Stabilitätskriterien für tetragonale Systeme [Wallace72] folgt  $c_{11} + c_{12} > 0$ . Vernachlässigt man  $c_{13}$ , da diese elastische Konstante im Gegensatz zu  $c_{11}$  oder  $c_{12}$  auch durch die schwachen Bindungskräfte zwischen den  $\text{CuBO}_3$ -Ebenen bestimmt wird, ergibt sich ein negatives  $\Gamma_1^\Delta$ . Einen *sehr* grob genäherten Zahlenwert erhält man, wenn man nur  $c_{11}$  berücksichtigt:  $\Gamma_1^\Delta \approx V_{\text{mol}} c_{11} \gamma_{\parallel}$ . Mit  $V_{\text{mol}} = 81,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ergibt sich  $\Gamma_1^\Delta \approx -70$ . Aus den Ultraschallexperimenten wurde ein ungefähr halb so großer Wert abgeschätzt [Wolf01b].

Jedenfalls kann man von einem betragsmäßig sehr großen magnetischen Grüneisenparameter  $|\Gamma_1^\Delta| \gg 1$  ausgehen. Er könnte durch die Nähe von  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  zu dem quantenkritischen Punkt bei  $J'/J = 0,69$  oder aber schon durch eine sehr starke Abhängigkeit von  $J$  oder  $J'$  von  $\varepsilon_a$  begründet sein, vgl. die entsprechende Diskussion zu HP-VOPO (Abschnitt 4.10). In [Miyahara00] wurde eine starke Spin-Phonon-Kopplung aus anderen Gründen vorhergesagt: Eine Verzerrung des Gitters, wie sie etwa durch eine Schallwelle erzeugt werden kann, führt zu einer kleinen Auslenkung des Systems aus der tetragonalen Symmetrie. Dies hat aber zur Folge, dass die speziellen Orthogonalitätsbedingungen des Shastry-Sutherland-Modells, die zum Verschwinden gewisser Matrixelemente führen und für die Lokalisierung der Triplettanregungen verantwortlich sind, nicht mehr exakt erfüllt sind. Dieser Mechanismus ist allerdings für thermische Ausdehnungsexperimente irrelevant, da bei einer Verzerrung des Gitters aufgrund von Temperaturänderung die Tetragonalität natürlich bestehen bleibt.

Es ist zu erwarten, dass  $\Delta$  von einer Längenänderung in der zu den  $\text{CuBO}_3$ -Ebenen senkrechten Richtung deutlich weniger beeinflusst wird wie von einer

Längenänderung in einer parallelen Richtung. Der Grüneisenparameter  $\Gamma_3^\Delta = -\partial \ln \Delta / \partial \varepsilon_c$  sollte also klein im Vergleich zu  $\Gamma_1^\Delta$  sein.  $\Delta$  wird nämlich nur durch  $J$  und  $J'$  bestimmt, und die entsprechenden Austauschpfade liegen vollständig in den  $\text{CuBO}_3$ -Ebenen; die relevanten Bindungslängen und -winkel werden daher nicht so stark von  $\varepsilon_c$  abhängen. Dass die Tieftemperaturanomalie in  $\alpha_\perp$  dennoch ebenso deutlich ausgeprägt ist wie in  $\alpha_\parallel$ , ist zunächst überraschend, lässt sich aber wohl einfach als Auswirkung der Querkontraktion erklären: Eine Zugspannung  $\sigma_1 > 0$  führt nicht nur zu einer Dehnung  $\varepsilon_1 > 0$  in dieser Richtung, sondern auch zu einer Verkürzung in den dazu senkrechten Richtungen, also  $\varepsilon_3 < 0$ . Der elastische Modul  $s_{13}$  ist demnach negativ. Und aus den Gleichungen A.5 folgt,  $\Gamma_3^\Delta$  vernachlässigend,  $\alpha_\perp^{\text{mag}} = 2s_{13}\Gamma_1^\Delta C^{\text{mag}}/V$ , also mit  $\Gamma_1^\Delta < 0$  eine positive Ausdehnungsanomalie senkrecht zu den  $\text{CuBO}_3$ -Ebenen.

Ähnlich zu der Vorgehensweise für HP-VOPO in Abschnitt 4.10 lässt sich auch für  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  abschätzen, welcher hydrostatische Druck nötig ist, um die Energielücke  $\Delta$  zu schließen. Aus Gleichung 4.11, der Definition der isothermen Kompressibilität und aus der Beziehung  $\beta = 2\alpha_\parallel + \alpha_\perp$  für tetragonale Systeme folgt:  $d(\Delta/k_B)/dp = (2\gamma_\parallel + \gamma_\perp)V_{\text{mol}}\Delta/k_B \approx 9,4 \text{ K/GPa}$ . Demnach wäre der quantenkritische Punkt, bei dem  $\Delta$  verschwindet, bei einem Druck von 3,7 GPa erreicht. Obwohl keinerlei elastische Konstanten benötigt wurden, muss man mit einem größeren Fehler in diesem Wert rechnen, der aus der vereinfachten Annahme eines linearen Verlaufs von  $\Delta(p)$  über einen weiten Druckbereich resultiert.

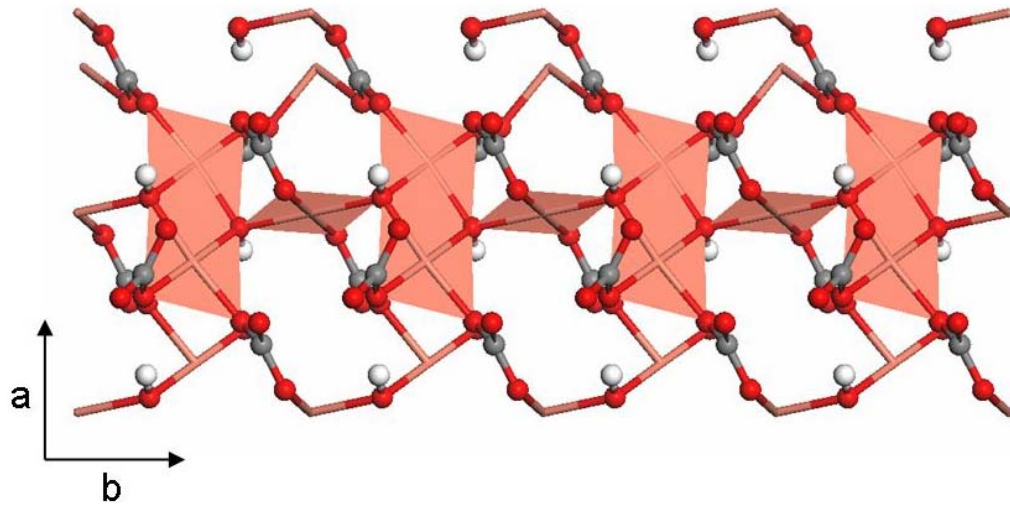
## 6 Die Diamantkette Azurit

### 6.1 Einleitung

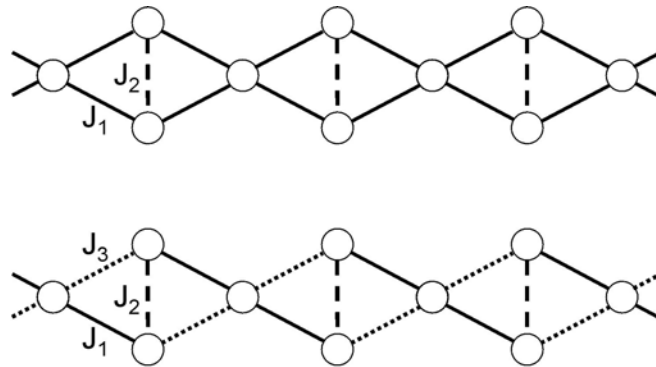
Azurit ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) ist ein natürlich vorkommendes Mineral von tiefblauer Farbe, das seit dem Altertum als Farbpigment eingesetzt wird. Es sind natürlich gewachsene Einkristalle von hoher Qualität erhältlich. Das Kristallsystem ist monoklin (Raumgruppe  $P2_1/c$ ) mit den Gitterkonstanten  $a = 5,011 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,849 \text{ \AA}$  und  $c = 10,345 \text{ \AA}$  und dem schiefen Winkel  $\beta = 92,4^\circ$  [Zigan72]. Die ersten Untersuchungen zu den magnetischen Eigenschaften von Azurit bei tiefen Temperaturen gehen auf die späten fünfziger Jahre zurück [Spence58, Garber60]. Es wurden beispielsweise ein antiferromagnetischer Ordnungsübergang bei einer Néel-Temperatur von  $T_N = 1,86 \text{ K}$  und eine deutliche magnetische Anisotropie beobachtet.

Im Jahre 2003 folgerten Kikuchi *et al.* aus der Kristallstruktur, dass es sich bei Azurit um eine Realisierung eines eindimensionalen Spinsystems mit dem Namen „Diamantkette“ handeln sollte [Kikuchi03]. Dies kann mit Hilfe des Strukturbildes Abb. 6.1 nachvollzogen werden. Die Sauerstoff-Koordinationspolyeder um benachbarte  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen ( $S = 1/2$ ) teilen sich entweder ein oder zwei Sauerstoffionen, was zu kurzen Cu-O-Cu-Austauschpfaden führt. Unter Vernachlässigung aller längeren, über Carbonat-Gruppen laufenden Austauschpfade gelangte man in [Kikuchi03] zu dem in der oberen Hälfte von Abb. 6.2 dargestellten Modell. Von theoretischer Seite war es erstmals von Takano *et al.* ausführlicher untersucht worden [Takano96]. Falls sowohl  $J_1$  als auch  $J_2$  antiferromagnetisch sind, ergibt sich eines der einfachsten eindimensionalen frustrierten Spinsysteme, bei dem nicht alle antiferromagnetischen Kopplungen gleichzeitig durch eine antiparallele relative Ausrichtung der Spins befriedigt werden können. Die Aussicht, das Zusammenwirken von starken Quantenfluktuationen und frustrierenden Wechselwirkungen studieren zu können, hat zu einem starken Interesse an Azurit geführt.

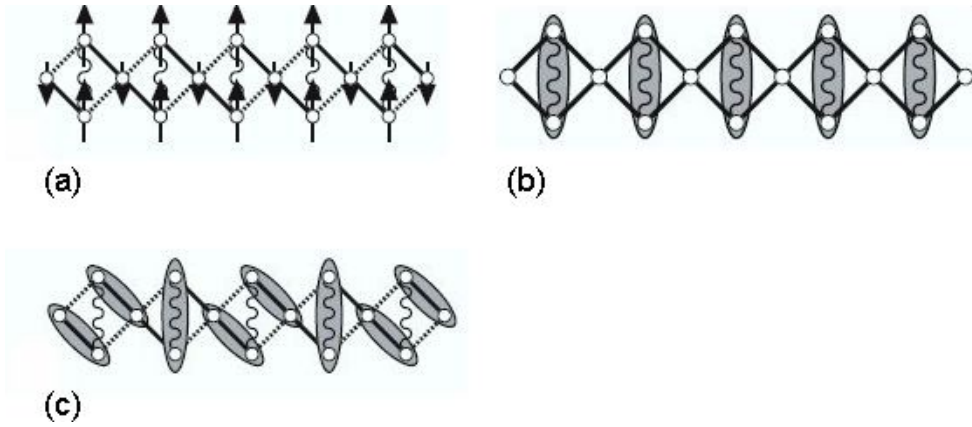
Bald erkannte man jedoch, dass leichte Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln von Cu-O-Cu-Austauschpfaden auftreten, denen bis dahin die gleiche Austauschkonstante  $J_1$  zugeordnet worden war. Dies hatte zur Folge, dass Azurit von da an mit dem allgemeineren Modell der „verzerrten Diamantkette“ beschrieben wurde (Abb. 6.2 unten), mit drei statt zwei verschiedenen Austauschkonstanten. Auch die verzerrte Diamantkette war bereits vorher von theoretischer Seite behandelt worden. Okamoto *et al.* untersuchten für den Fall antiferromagnetischer Austauschkonstanten die verschiedenen Typen von Grundzuständen



**Abbildung 6.1:** Kristallstruktur von Azurit, betrachtet entlang der  $c$ -Achse. Dargestellt sind die Sauerstoff- (rot), Kohlenstoff- (grau) und Wasserstoffionen (weiß) und die planaren, aus vier Sauerstoffionen gebildeten Koordinationspolyeder (rosa), in deren Zentrum sich die Kupferionen befinden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur eine einzelne Kette gezeigt. Das Bild wurde von L. Wiehl (Institut für Mineralogie, Universität Frankfurt) erstellt.



**Abbildung 6.2:** Die Modelle der symmetrischen (oben) und der verzerrten Diamantkette (unten). Die Kreise stehen für die  $S=1/2$ -Spins.

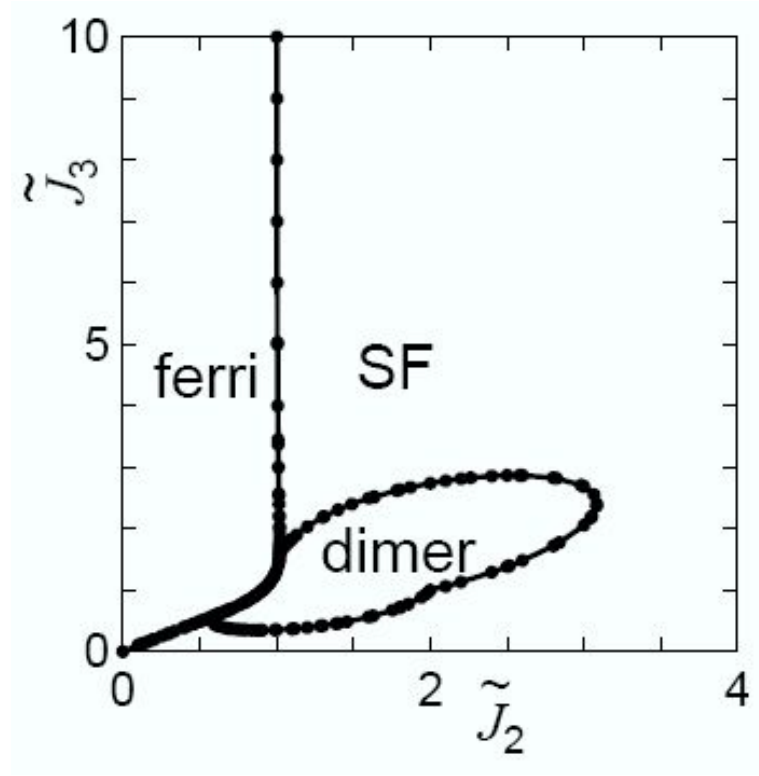


**Abbildung 6.3:** Mögliche Grundzustände der verzerrten Diamantkette: (a) ferrimagnetischer Zustand (Skizze nur für  $J_1 \approx J_3$  gültig), (b) Spinflüssigkeitszustand, (c) Dimerzustand. Die schattierten Ellipsen stehen für Dimere im Singulettzustand. Entnommen aus [Okamoto03].

[Okamoto99], die nun kurz erläutert werden sollen.

Für eine im Vergleich zu  $J_1$  und  $J_3$  sehr kleine Kopplungskonstante  $J_2$  stellt sich ein ferrimagnetischer Grundzustand ein. Das Auftreten des Ferrimagnetismus lässt sich mit Hilfe von Abb. 6.3(a) verstehen. Die beiden starken antiferromagnetischen Kopplungen führen zu einer antiparallelen Ausrichtung der entsprechenden Spins, was mit einer parallelen Spinausrichtung entlang der schwachen Kopplung  $J_2$  einhergeht. Für sehr große  $J_2$  hingegen bilden die über  $J_2$  verbrückten Spins Dimere mit einem Singulettzustand ( $S = 0$ ), siehe Abb. 6.3(b). Die verbleibenden Spinmonomere sind viel schwächer miteinander gekoppelt, was zu einem Spinflüssigkeits-Verhalten führt. Wenn die Austauschkonstanten von vergleichbarer Größenordnung sind, ist noch ein dritter Grundzustandstyp möglich, der als Folge der Frustration im System angesehen werden kann, siehe Abb. 6.3(c). Hier sind alle Spins zu Dimeren mit  $S = 0$  gepaart. Die Dimere werden abwechselnd durch  $J_2$  und durch die größere der beiden Austauschkonstanten  $J_1$  und  $J_3$  definiert. Das besondere dieser Dimerphase ist das Auftreten einer Energielücke zwischen dem Grundzustand und den tiefstliegenden Anregungen. Im Phasendiagramm (bei  $T = 0$ ) aus Abb. 6.4 wird gezeigt, welcher der oben genannten Grundzustände in Abhängigkeit von den Kopplungskonstanten vorliegt [Okamoto99].

Eine der vorhergesagten Eigenschaften der Diamantkette ist das Auftreten eines Magnetisierungsplateaus bei einem Drittel der Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  in weiten Bereichen des Phasendiagramms, siehe etwa [Okamoto03]. Ein kleines Magnetfeld legt etwa in dem ferrimagnetischen Zustand aus Abb. 6.3(a) die Richtung fest, in die sich die Mehrzahl der Spins orientiert ( $M/M_S = 2/3 - 1/3 = 1/3$ ).



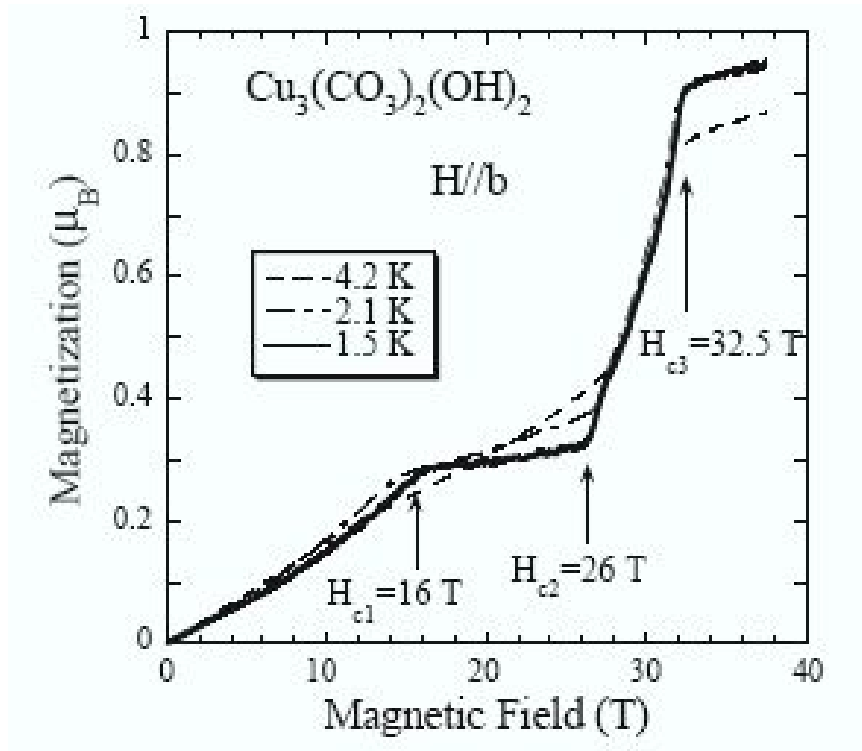
**Abbildung 6.4:** Phasendiagramm der verzerrten Diamantkette bei  $T = 0$  als Funktion von  $\tilde{J}_2 = J_2/J_1$  und  $\tilde{J}_3 = J_3/J_1$ , gebildet aus der ferrimagnetischen, der Spinflüssigkeits- (SF) und der Dimerphase. Entnommen aus [Okamoto99].

Aber auch der in Abb. 6.3(b) gezeigte Spinflüssigkeitszustand ermöglicht ein  $1/3$ -Plateau, wenn es einen Magnetfeldbereich gibt, in dem das Feld noch zu schwach ist, um die Dimere aus dem Singulett- in den Triplettzustand zu bringen, aber schon ausreichend groß, um die Monomere vollkommen aufzupolarisieren.

Über Pulsfeldmessungen bei tiefen Temperaturen gelang Kikuchi *et al.* an Azurit die erste experimentelle Bestätigung des  $1/3$ -Plateaus der Diamantkette [Kikuchi04a], siehe Abb. 6.5. Für kleine Felder steigt die Magnetisierung linear an, was auf einen Grundzustand ohne Energielücke, also in der ferrimagnetischen oder Spinflüssigkeitsphase hindeutet.<sup>1</sup> Bei  $H_{c1} = 16$  T folgt dann das 10 T breite  $1/3$ -Plateau, welches für eine Feldrichtung senkrecht zu den Ketten (hier

<sup>1</sup>Aufgrund des bereits angesprochenen antiferromagnetischen Ordnungsübergangs, der wegen des Mermin-Wagner-Theorems (siehe S. 23) seine Ursache in schwachen Interkettenwechselwirkungen haben muss, ist Azurit im Grundzustand und für  $B = 0$  langreichweitig geordnet. Daher müsste man eigentlich von dem hypothetischen Grundzustand sprechen, der für verschwindende Interkettenwechselwirkungen vorläge.





**Abbildung 6.5:** Magnetisierung von Azurit in der Einheit  $\mu_B$  pro  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion als Funktion eines entlang der Kettenrichtung angelegten Magnetfelds für verschiedene Temperaturen. Entnommen aus [Kikuchi04a].

nicht gezeigt) sogar noch ausgedehnter ist. Die Richtungsabhängigkeit der Plateaubreite wurde in [Kikuchi05] mit dem Auftreten einer Dzyaloshinski-Moriya-Wechselwirkung erklärt. Am Ende des Plateaus bei  $H_{c2} = 26$  T schließlich steigt die Magnetisierung schnell auf den Sättigungswert an.

In [Kikuchi04a] wurde auch von einem ungewöhnlichen Verhalten der Suszeptibilität von Azurit bei tiefen Temperaturen berichtet. Es treten zwei Maxima bei 5 K und bei 22 K auf (vgl. Abb. 6.6). Eine Anpassung von Modellkurven an die Magnetisierungsdaten in Verbindung mit einem Vergleich der gemessenen Suszeptibilität mit einer in [Honecker01] gegebenen Hochtemperatur-Entwicklung führte zu einer Abschätzung der Austauschkonstanten von Azurit ( $J_1/k_B = 19$  K,  $J_2/k_B = 24$  K und  $J_3/k_B = 8,6$  K) [Kikuchi05]. Im Phasendiagramm aus Abb. 6.4 liegt dieser Punkt in unmittelbarer Nähe zur Grenzlinie zwischen der Dimer- und der Spinflüssigkeitsphase. Ein Grundzustand in der Spinflüssigkeitsphase wäre außer mit dem linearen Verlauf der Magnetisierung unterhalb

des Plateaus auch mit ESR-Ergebnissen verträglich [Ohta03].<sup>2</sup>

In [Gu06] wurde allerdings dargelegt, dass die obigen Werte für die  $J_i$  nicht das Doppelmaximum in der Suszeptibilität erklären können. Um dieses Problem zu beheben, schlugen die Autoren einen anderen Satz von Austauschkonstanten vor. Insbesondere war  $J_3$  dabei ferromagnetisch, was bedeuten würde, dass es sich bei Azurit doch nicht um ein frustriertes System handelt. Allerdings kann mit den in [Gu06] vorgeschlagenen Parametern wiederum die Magnetisierungskurve nicht gut beschrieben werden [Kikuchi06]. Ein weiterer Vorschlag, nun wieder mit drei antiferromagnetischen Austauschkonstanten, mit dem sich die Daten zur Suszeptibilität, Magnetisierung und auch spezifischen Wärme recht gut beschreiben lassen, findet sich in [Fu06]. Dabei wurde allerdings zwecks mathematischer Vereinfachung statt des sonst üblichen dreidimensionalen Heisenberg-Modells die zweidimensionale Variante (XY-Modell) verwendet.

Die Austauschkonstanten von Azurit bzw. die Lage im Phasendiagramm sind also noch Gegenstand aktueller Diskussion. Ein Grund hierfür mag auch die Tatsache sein, dass Azurit noch nicht so lange als niedrigdimensionales Spinsystem bekannt ist und beispielsweise noch keine Daten zur inelastischen Neutronenstreuung veröffentlicht wurden.<sup>3</sup>

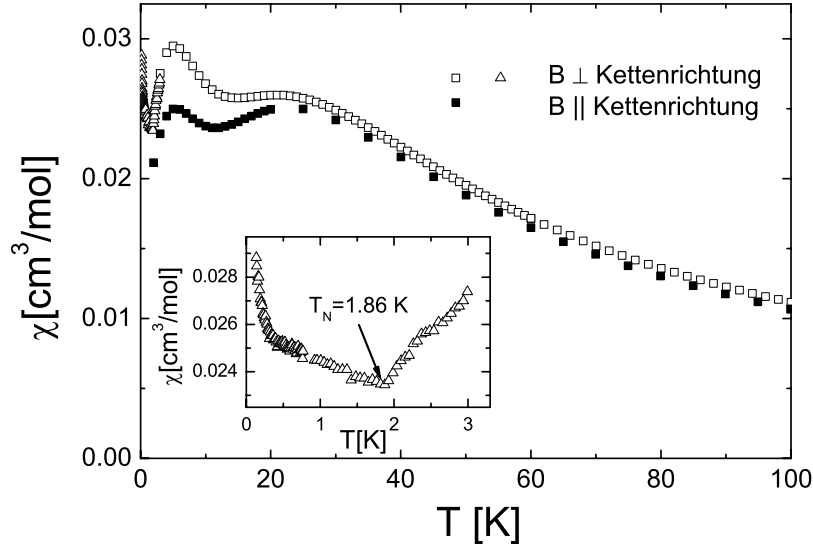
## 6.2 Spezifische Wärme und thermische Ausdehnung

Die Beschaffung der natürlich gewachsenen Einkristalle und das Heraussägen von Proben passender Größe und mit der gewünschten Orientierung geschah unter freundlicher Mithilfe von J. Schreuer und E. Haussühl am Institut für Mineralogie der Universität Frankfurt. Zunächst sollen Messungen zur Suszeptibilität diskutiert werden, die unter anderem dazu dienen, die Qualität der Einkristalle hinsichtlich magnetischer Verunreinigungen zu überprüfen. Die Messungen wurden von K. Remović-Langer und Y. Tsui durchgeführt; die Ergebnisse sind in Abb. 6.6 aufgetragen.

Die Kurven stimmen in dem Temperaturbereich oberhalb von 2 K, für den schon in [Kikuchi04a] Daten veröffentlicht wurden, gut mit den Literaturdaten überein. In beiden Messrichtungen ist das charakteristische Doppelmaximum von  $\chi(T)$  deutlich zu erkennen. Die Anisotropie der Messdaten ist bei hohen Temperaturen noch klein, nimmt aber mit fallender Temperatur deutlich zu (15% an der Stelle des 5 K-Maximums). Sie kann daher nicht mit einem anisotropen g-Faktor alleine erklärt werden. Eine mögliche Ursache könnte eine Dzyaloshinski-Moriya-Wechselwirkung sein (vgl. Seite 85).

<sup>2</sup> Auch ein Grundzustand auf der anderen Seite der Grenzlinie, also in der Dimerphase, wäre kein Widerspruch zum Experiment, falls er nur nahe genug an dieser Grenzlinie läge. Dann wäre die Energielücke nämlich noch unmessbar klein, vergleiche [Sano00].

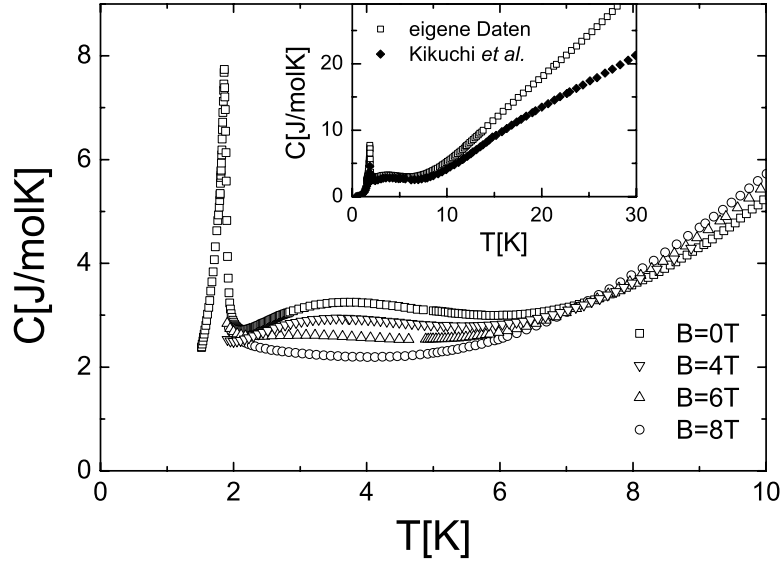
<sup>3</sup> Im Moment, das heißt während des Verfassens dieser Arbeit, werden entsprechende Experimente am Hahn-Meitner-Institut in Berlin durchgeführt.



**Abbildung 6.6:** Magnetische Suszeptibilität von Azurit. Offene Symbole: Feldrichtung senkrecht zur  $b$ -Achse (Kettenrichtung), geschlossene Symbole: Feldrichtung entlang der  $b$ -Achse. Der Tieftemperatur-Datensatz ( $\triangle$ ) wurde mit einem SQUID-Sensor am  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Mischkryostaten gemessen ( $B = 5$  G), die anderen beiden mit einem Quantum Design Squid-Magnetometer ( $B = 5000$  G). Das Nebenbild zeigt eine Vergrößerung des Tieftemperaturbereichs.

In dem vergrößerten Tieftemperaureausschnitt ist eindeutig ein durch den Ordnungsübergang hervorgerufener Knick in  $\chi(T)$  zu sehen. Dass die Suszeptibilität unterhalb von  $T_N$  zunächst nahezu konstant bleibt und nicht gegen Null geht, ist damit zu erklären, dass die Messrichtung senkrecht zur magnetisch leichten Richtung steht [Lueken99], vergleiche Abschnitt 6.3. Erst bei den tiefsten Mess Temperaturen ist ein deutliches Aufsteilen der Kurve erkennbar, was auf einen nur sehr geringen Beitrag paramagnetischer Verunreinigungen und eine entsprechend hohe Qualität des Kristalls hindeutet. Mit Hilfe des Curie-Gesetzes lässt sich ein Verunreinigungsbeitrag von etwa 0,1 mol% abschätzen (unter der Annahme von  $S=1/2$ -Verunreinigungen und auf die Formeleinheit von Azurit bezogen).

Für die Messung der spezifischen Wärme von Azurit mit dem AC-Kalorimeter (zusammen mit S. Köhler) wurde aus einem größeren Einkristall ein Plättchen mit den ungefähren Abmessungen  $1 \times 1 \times 0,15$  mm<sup>3</sup> (Masse: 0,36 mg) herauspräpariert. In dem Nebenbild aus Abb. 6.7 sind unsere Nullfelddaten zusammen mit bereits veröffentlichten Ergebnissen von Kikuchi *et al.* [Kikuchi05] gezeigt, welche mit der quasiadiabatischen Methode gemessen wurden. Man erkennt, dass



**Abbildung 6.7:** Spezifische Wärme von einkristallinem Azurit als Funktion der Temperatur für verschiedene Magnetfelder. Das Magnetfeld war dabei senkrecht zu den (101)-Ebenen orientiert. Für  $B > 0$  T wurden die Daten unterhalb von 1,9 K der Übersichtlichkeit halber herausgenommen; sie werden an späterer Stelle noch gezeigt. Im Nebenbild sind unsere Nullfelddaten in einem größeren Temperaturbereich zusammen mit den Ergebnissen aus [Kikuchi05] aufgetragen.

unterhalb von 10 K (mit Ausnahme der Phasenübergangsanomalie) eine gute Übereinstimmung vorliegt. Darüber wird eine mit wachsender Temperatur immer größer werdende Diskrepanz sichtbar. Hier sind wohl die Daten von Kikuchi *et al.* zuverlässiger, da die unseren Messungen vorausgegangenen Frequenzgänge darauf hindeuten, dass in diesem Temperaturbereich eine größere systematische Überschätzung der spezifischen Wärme wegen einer zu schlechten Wärmeleitung durch die Probe entstehen kann (vgl. Abschnitt 3.2). Bei tiefen Temperaturen hingegen weisen unsere Daten eine höhere Auflösung als die von Kikuchi *et al.* auf. Dies erkennt man insbesondere am Phasenübergang bei  $T_N = 1,86$  K, der sich in der spezifischen Wärme als lambdaförmige Anomalie widerspiegelt, die in unseren Daten deutlicher ausgeprägt ist. Die höhere Auflösung liegt wahrscheinlich in der Messmethode begründet, da sie gerade eine der Vorzüge der AC-Kalorimetrie ist.

Im Hauptbild ist die Magnetfeldabhängigkeit unserer Messdaten oberhalb des Phasenübergangs gezeigt. Aus den oben angesprochenen Gründen wurde die Darstellung auf den Temperaturbereich  $T \leq 10$  K beschränkt. Für  $B = 0$  T tritt ein flaches Maximum bei  $T = 3,8$  K auf, welches offenbar die Entsprechung des Suszeptibilitätsmaximums bei  $T = 5$  K ist. Auch das obere Suszeptibilitätsmaximum bei 22 K findet sich als kaum sichtbare Struktur in den spezifischen Wärmedaten von Kikuchi *et al.* wieder. Offensichtlich ist an dieser Stelle der phononische Hintergrund schon zu groß, um einen deutlicheren Effekt zu beobachten. Mit ansteigendem Magnetfeld wird das Maximum bei  $T = 3,8$  K immer mehr unterdrückt und Entropie zu höheren Temperaturen verschoben. Die Kurven schneiden sich in dem Bereich  $T = 7,2 \pm 0,2$  K und fächern zu höheren Temperaturen wieder auf, wobei die Nullfelddaten jetzt die kleinere spezifische Wärme aufzeigen. Bei höheren Temperaturen als den hier dargestellten kommt es zu einem erneuten Zusammenlaufen und bei  $T = 14$  K sind die Kurven für  $B = 0$  T und für  $B = 8$  T schon nicht mehr zu unterscheiden.<sup>4</sup>

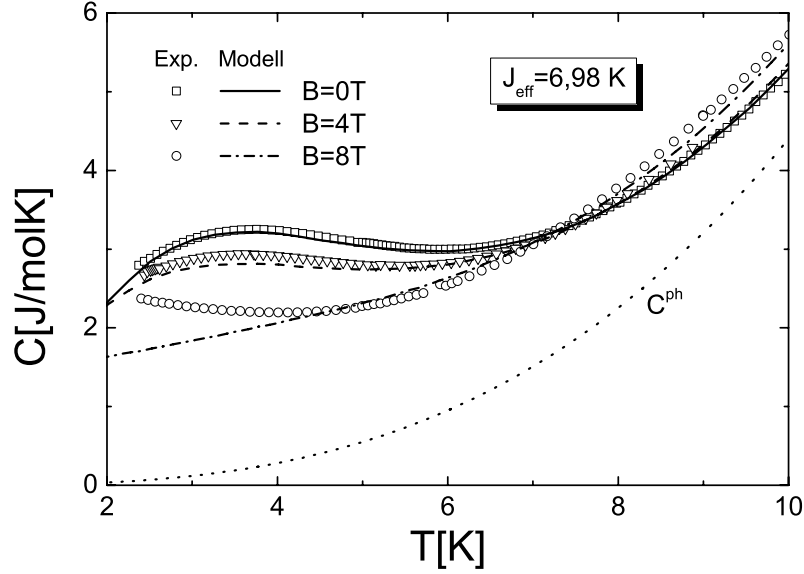
In [Kikuchi05] wurde eine qualitative Erklärung für das Auftreten des Doppelmaximums in der Suszeptibilität  $\chi(T)$  bzw. dem magnetischen Anteil der spezifischen Wärme  $C^{\text{mag}}(T)$  vorgeschlagen. Sie beruht auf der Annahme, dass als Grundzustand der in Abb. 6.3(b) skizzierte Spinflüssigkeitszustand vorliegt. Ausgehend von hohen Temperaturen ( $k_B T \gg J_1, J_2, J_3$ ), wo sich die Spins noch paramagnetisch verhalten, werden demnach bei Temperaturerniedrigung zunächst die Singulettzustände auf den durch die Austauschkonstante  $J_2$  gebildeten Dimeren entstehen. Dies führt, ähnlich wie bei isolierten Dimeren, zu einem Maximum in  $\chi(T)$  und  $C^{\text{mag}}(T)$ . Die verbleibenden Monomerspins, die nicht an diesen Singulett beteiligt sind (jeder Dritte), verhalten sich vorerst weiterhin paramagnetisch. Erst bei weiterer Temperaturabsenkung werden kurzreichweitige Korrelationen zwischen diesen Spins (vermittelt über die Dimere) auftreten, wie sie etwa von der homogenen Heisenbergkette her bekannt sind. Dies ist die Ursache für das zweite, tieferliegende Maximum in  $\chi(T)$  und  $C^{\text{mag}}(T)$ .

In der Tat konnten Honecker und Läuchli zeigen [Honecker01], dass sich die Tieftemperaturanregungen der verzerrten Diamantkette für ein antiferromagnetisches und verglichen mit  $J_1$  und  $J_3$  sehr großes  $J_2$  näherungsweise wie die einer homogenen AF  $S=1/2$ -Heisenbergkette mit Austauschkonstante  $J_{\text{eff}}$  verhalten. Es wird auch ein Ausdruck für  $J_{\text{eff}}$  als Funktion von  $J_1$ ,  $J_2$  und  $J_3$  gegeben.

Wie im vorigen Abschnitt diskutiert wurde, sind die Werte der Austauschkonstanten nicht genau bekannt. Es ist daher unklar, ob  $J_2$  überhaupt die größte Austauschkonstante im System ist, geschweige denn groß gegen die anderen beiden ist. Trotzdem soll nun geprüft werden, ob sich die spezifische Wärme im

---

<sup>4</sup>Der zu höheren Temperaturen hin auftretende Messfehler sollte das Verhältnis zweier bei unterschiedlichen Feldern aufgenommenen Messkurven nicht beeinflussen, vorausgesetzt die Funktion  $F(\omega)$  aus Abschnitt 3.2 hängt nicht vom Magnetfeld ab.



**Abbildung 6.8:** Vergleich der gemessenen spezifischen Wärme von Azurit (offene Symbole) mit dem Modell der homogenen AF  $S=1/2$ -Spinkette (Linien) für verschiedene Magnetfelder. Der in den Modellkurven enthaltene phononische Beitrag  $C^{\text{ph}}$  ist ebenfalls eingezeichnet. Näheres ist dem Haupttext zu entnehmen. Die Anpassungen wurden von C. Strack und S. Köhler erstellt.

Tiefemperaturbereich mit dem Modell der homogenen Kette beschreiben lässt, also durch eine Funktion  $C(T, B) = f C^{hK}(T/J_{\text{eff}}, B) + \beta T^3$ . Die spezifische Wärme  $C^{hK}(T/J_{\text{eff}}, B)$  der homogenen Kette bezogen auf ein Mol Spins als Funktion der Temperatur und des Magnetfeldes wurde dabei aus [Klümper98] entnommen. Da nur jeder dritte Kupferspin ein Glied der Kette ist und eine Formeleinheit drei Kupferatome enthält, sollte der Vorfaktor  $f$  im Idealfall Eins sein. Er wurde dennoch als freier Parameter in die Anpassung miteinbezogen, um dadurch einen eventuellen Wägefehler auszugleichen, der wegen der kleinen Masse der Probe einige Prozent betragen kann. Der zweite Summand dient der Berücksichtigung des phononischen Beitrags.

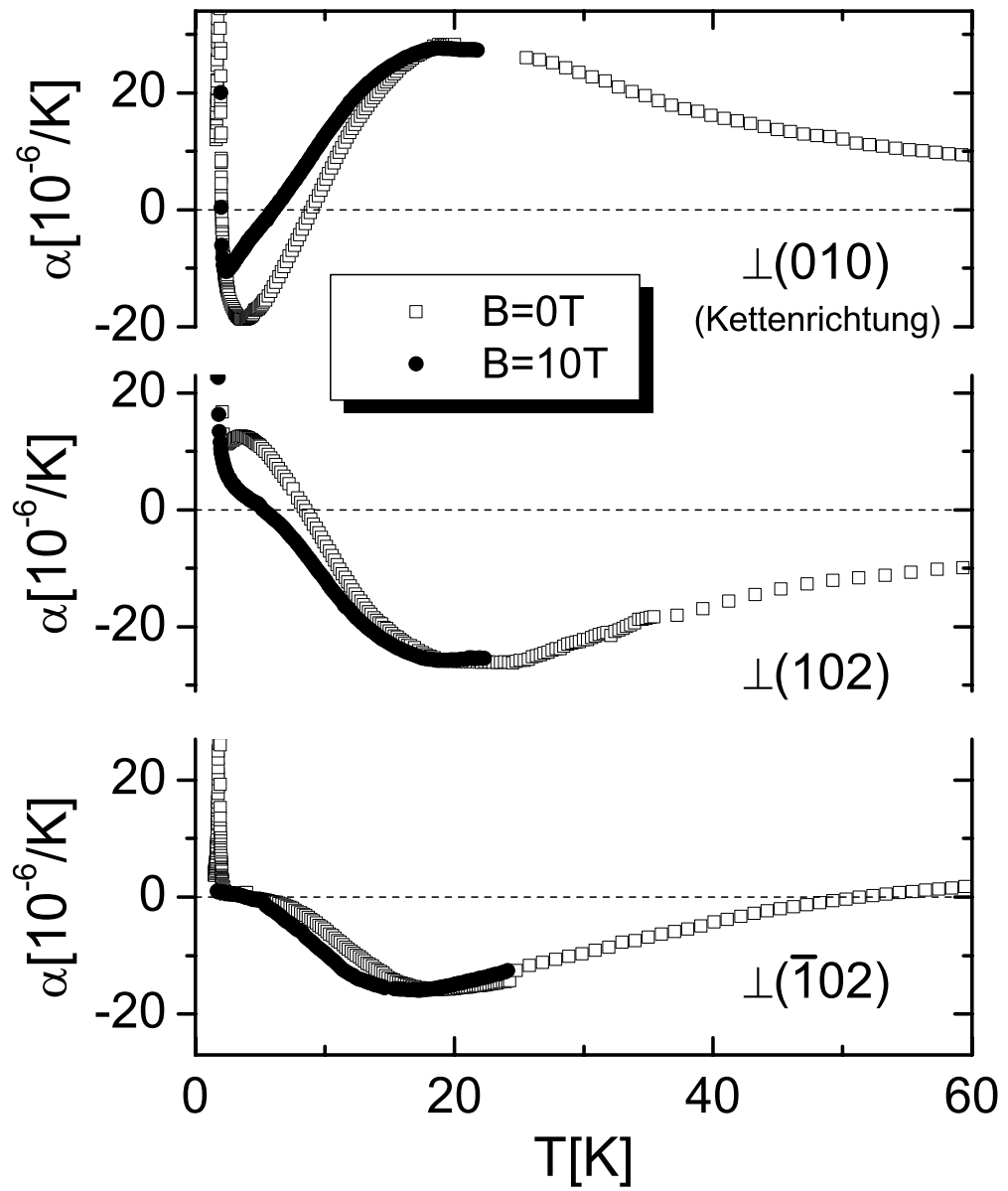
Zunächst wurden die Nullfelddaten angepasst. Um keinen Beitrag vom Phasenübergang bei  $T_N$  oder dem möglicherweise fehlerbehafteten Hochtemperaturbereich zu haben, wurde die Anpassung auf den Bereich  $T = 2,3\text{--}10$  K beschränkt. Es ergibt sich die in Abb. 6.8 als durchgezogene Linie eingezeichnete Kurve, welche offenbar sehr gut mit den Messdaten übereinstimmt. Die Anpassungsparameter sind dabei:  $J_{\text{eff}}/k_B = 6,98$  K,  $f = 1,043$  und  $\beta = 4,4$  mJ/molK<sup>4</sup>.

Unter Verwendung genau dieser Werte wurden sodann Modellkurven für die spezifische Wärme bei  $B = 4$  T und  $8$  T erstellt. In [Klümper98] ist die Funktion  $C^{hK}(T/J_{\text{eff}}, B)$  zwar nur für einige wenige Werte des Parameters  $h/J_{\text{eff}} = 2g\mu_B B/J_{\text{eff}}$  angegeben, allerdings befinden sich darunter auch  $h/J_{\text{eff}} = 1,5$  und  $h/J_{\text{eff}} = 3$ , was für  $g = 2$  den Feldstärken  $B = 3,9$  T bzw.  $B = 7,8$  T und damit annähernd den im Experiment eingestellten Feldern entspricht. Die so erzeugten Kurven sind ebenfalls in Abb. 6.8 eingetragen. Die Tendenz der gemessenen spezifischen Wärme, mit ansteigendem Feld unterhalb des Kreuzungspunktes bei etwa  $7$  K ab- und darüber zuzunehmen, wird reproduziert. Auch quantitativ stimmt die  $B = 4$  T-Vorhersage noch gut mit den Daten überein, während für  $B = 8$  T, insbesondere unterhalb von  $4$  K, deutliche Abweichungen auftreten. Vermutlich liegt dies daran, dass das beschriebene effektive Modell in der Nähe des Sättigungsfeldes der homogenen Kette ( $h_c/J_{\text{eff}} = 4$  entsprechend  $B \approx 10,5$  T) nicht mehr anwendbar ist.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass sich für kleine Magnetfelder und tiefe Temperaturen  $T_N < T < 10$  K die spezifische Wärme mit dem Modell der homogenen Kette beschreiben lässt. Dies wäre mit einem Grundzustand von Azurit in der Spinflüssigkeitsphase verträglich.

Die thermischen Ausdehnungsmessungen wurden an dem gleichen Einkristall durchgeführt, an dem die Suszeptibilitätsdaten aus Abb. 6.6 gemessen wurden. Beim Heraussägen wurde zunächst nur darauf geachtet, zwei parallele (010)-Ebenen als Auflageflächen für die Messung der Ausdehnung entlang der Kettenrichtung zu bekommen (Länge:  $l_{(010)} = 3,98$  mm). Später wurden noch zwei weitere Messungen unternommen, bei denen die Messrichtungen in der  $ac$ -Ebene lagen. Die Wahl der Messrichtungen orientierte sich dabei an zwei bereits vorhandenen Kristallflächen, von denen die eine eine (102)- und die andere eine ( $\bar{1}02$ )-Ebene darstellte. Diese Ebenen stehen bei Azurit nahezu senkrecht aufeinander. Zu den vorhandenen Flächen wurden durch Schleifen parallele Auflageflächen erzeugt. Die Probenlängen bei den Messungen senkrecht zur (102)- bzw. ( $\bar{1}02$ )-Ebene betrugen  $l_{(102)} = 2,09$  mm bzw.  $l_{(\bar{1}02)} = 1,45$  mm. Auf die bei einem monoklinen System zur vollständigen Bestimmung des Ausdehnungstensors eigentlich notwendige vierte Messrichtung wurde verzichtet.

Die Ergebnisse dieser Messungen im Nullfeld und für  $B = 10$  T (Feldrichtung = Messrichtung) sind in Abb. 6.9 aufgetragen. Da hier das Hauptinteresse auf den Tieftemperaturanomalien liegen soll, sind die Daten nur bis  $T = 60$  K gezeigt. Bei höheren Temperaturen beobachtet man für alle drei Richtungen einen langsamen monotonen Anstieg der thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Bei der höchsten gemessenen Temperatur  $T = 200$  K betragen sie  $9,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (senkrecht zu den (010)-Ebenen),  $-0,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (senkrecht zu den (102)-Ebenen) und  $13,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (senkrecht zu den ( $\bar{1}02$ )-Ebenen). Außerdem wird der antiferromagnetische Ordnungsübergang in der Abbildung nur im Ansatz gezeigt. Eine Darstellung der vollständigen Ausdehnungsanomalie am Phasenübergang



**Abbildung 6.9:** Thermische Ausdehnung eines Azurit-Einkristalls entlang drei verschiedener Kristallrichtungen für  $B = 0$  T und  $B = 10$  T (Feldrichtung = Messrichtung) im Temperaturbereich bis 60 K.



in hoher Auflösung ist im nächsten Abschnitt enthalten.

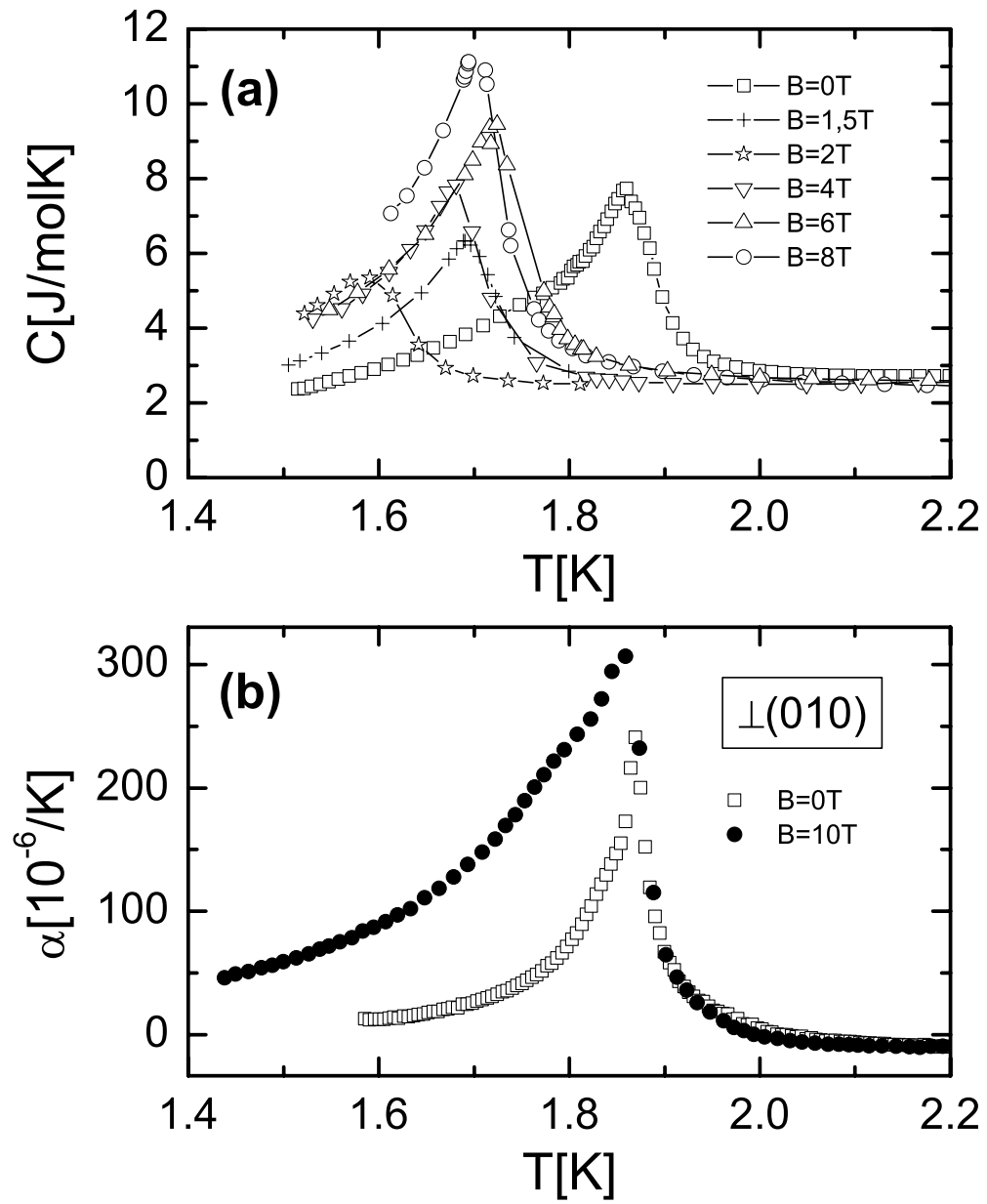
Die beiden Anomalien, die in der Suszeptibilität und der spezifischen Wärme beobachtet wurden, finden sich offenbar auch in der thermischen Ausdehnung wieder. Am deutlichsten sind sie entlang der Kettenrichtung, mit einem Minimum bei 3,7 K ( $B = 0$  T) und einem flachen Maximum bei etwa 20 K. Letztere Anomalie kommt in der thermischen Ausdehnung viel klarer zum Vorschein als in der spezifischen Wärme, wo sie fast völlig vom phononischen Hintergrund überdeckt wird. Wie in den beiden zuvor betrachteten Systemen liegt also auch für Azurit eine sehr starke magnetoelastische Kopplung vor, das heißt die magnetischen Grüneisenparameter übertreffen die phononischen um ein Vielfaches. Das wird auch durch Ultraschallmessungen zur elastischen Konstante  $c_{22}$ , bestimmt über die Schallgeschwindigkeit der sich in Kettenrichtung ausbreitenden longitudinalen Mode, als Funktion des Magnetfeldes bestätigt (durchgeführt von B. Wolf). Diese Ergebnisse werden hier nicht näher diskutiert, stattdessen sei auf die entsprechende Veröffentlichung [Lang06] verwiesen. Da keine Daten vorliegen, aus denen sich die isotherme Kompressibilität oder gar der volle elastische Tensor von Azurit abschätzen ließen, können hier keine zuverlässigen Zahlenwerte für die magnetischen Grüneisenparameter angegeben werden.

Senkrecht zu den (102)-Ebenen äußern sich die Anomalien in  $\alpha(T)$  mit umgekehrten Vorzeichen: Bei 3,5 K findet man nun ein Maximum und bei etwa 20 K ein flaches Minimum. Auch in der Richtung senkrecht zu den  $(\bar{1}02)$ -Ebenen erkennt man ein Minimum bei 20 K, die Anomalie bei 3,5 K ist hier aber praktisch nicht mehr sichtbar.

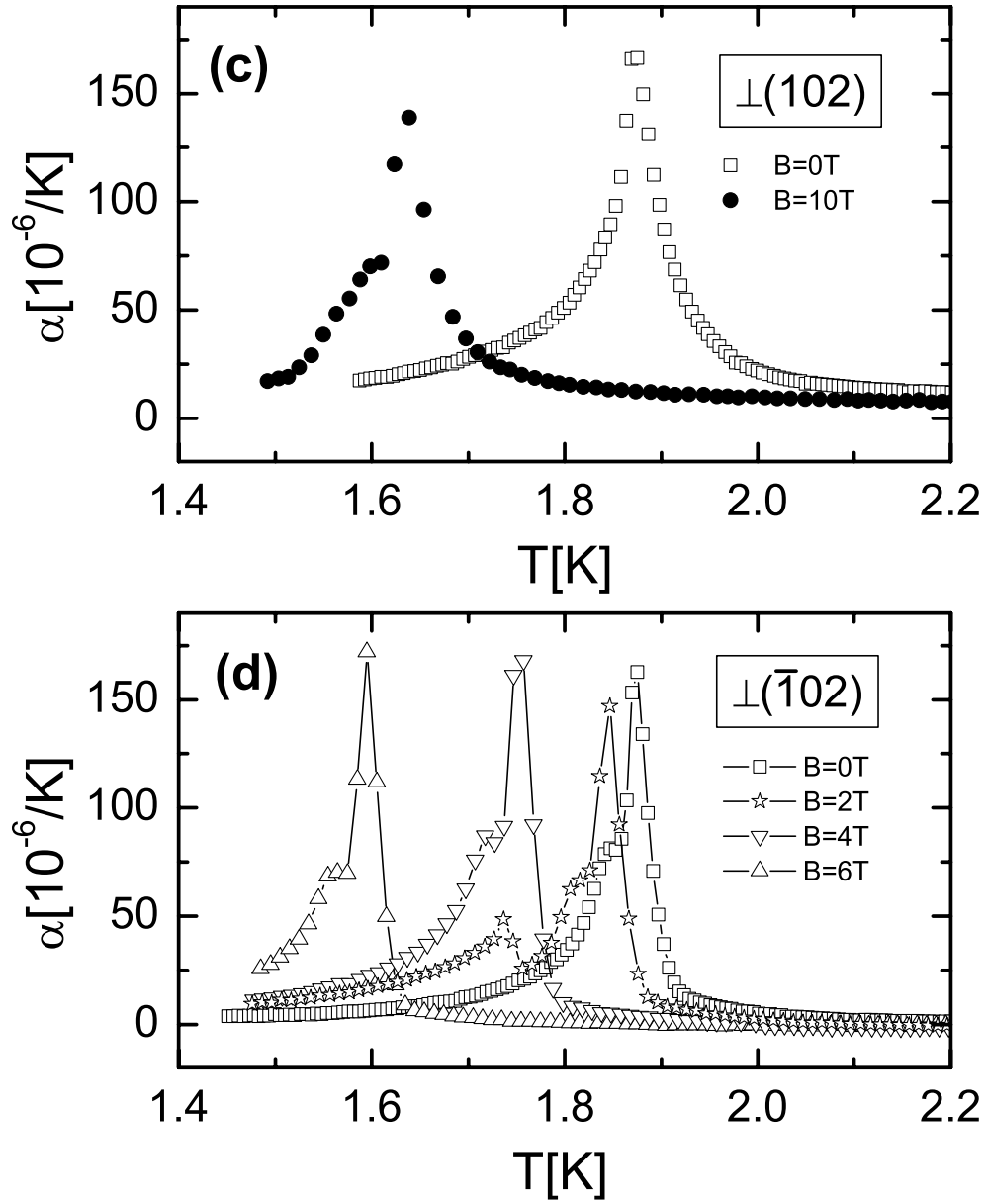
Das Anlegen eines Magnetfelds führt, genau wie in der spezifischen Wärme, zu einer starken Reduktion der Höhe bzw. Tiefe der tieferliegenden Anomalie. Dass sich die Nullfeld- und die Feldkurve nicht wie in der spezifischen Wärme bei circa 7 K kreuzen, ist einfach die Folge davon, dass die beiden Anomalien in der thermischen Ausdehnung unterschiedliche Vorzeichen haben. Wenn sich also — vereinfacht argumentiert — im Magnetfeld die thermische Ausdehnung im Bereich der tieferliegenden Anomalie analog zur spezifischen Wärme betragsmäßig verkleinert und im Bereich der höherliegenden Anomalie betragsmäßig vergrößert, so führt dies etwa in Kettenrichtung überall zu einer Vergrößerung der thermischen Ausdehnung.

## 6.3 Verhalten am antiferromagnetischen Ordnungsübergang

Abschließend soll noch auf das Verhalten der spezifischen Wärme und der thermischen Ausdehnung von Azurit am antiferromagnetischen Ordnungsübergang eingegangen werden. Die Messergebnisse dazu sind in Abb. 6.10 zusammengefasst.



**Abbildung 6.10 (Fortsetzung auf der nächsten Seite):** Spezifische Wärme und thermische Ausdehnung entlang der drei Messrichtungen aus Abb. 6.9 von einkristallinem Azurit im Bereich des antiferromagnetischen Ordnungsübergangs. Das Magnetfeld ist bei der spezifischen Wärme senkrecht zu den (101)-Ebenen und bei der thermischen Ausdehnung entlang der jeweiligen Messrichtung orientiert.



**Abbildung 6.10 (Fortsetzung):** Senkrecht zu den  $(\bar{1}02)$ -Ebenen wurde die thermische Ausdehnung auch für  $B = 8$  und  $10\text{ T}$  gemessen. Bis hinunter zur tiefsten erreichbaren Temperatur von etwa  $1,45\text{ K}$  wurde hier kein Phasenübergang entdeckt, und  $\alpha(T)$  wäre daher auf der gewählten Skala kaum von der Null zu unterscheiden.

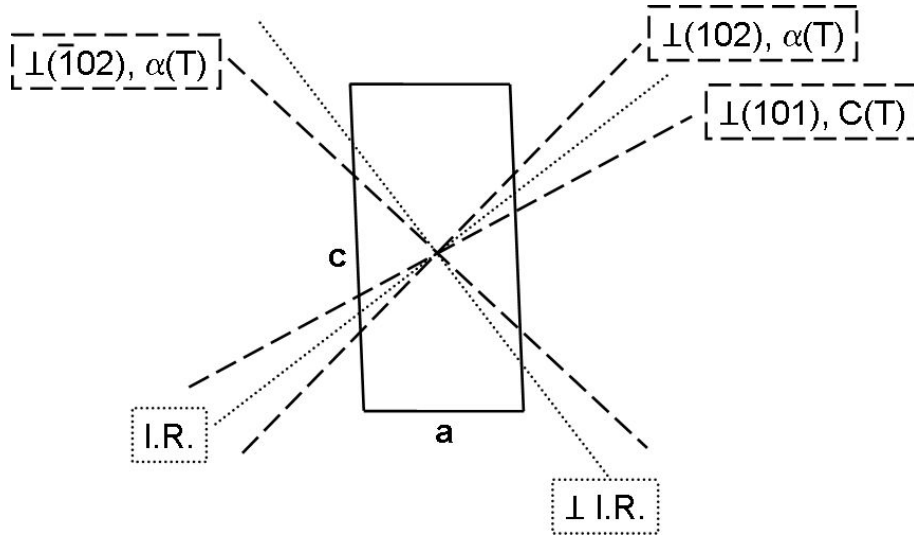
Die spezifische Wärme in Abb. 6.10(a) zeigt den bei kontinuierlichen Phasenübergängen oft beobachteten  $\lambda$ -förmigen Verlauf [Gopal66]. Sie divergiert also für  $T \rightarrow T_N$ , wenn man einmal von Imperfektionen der Probe und von der begrenzten experimentellen Auflösung abstrahiert. Letztere entsteht vor allem dadurch, dass bei der AC-Kalorimetrie, wie auch bei jeder anderen Messmethode zur spezifischen Wärme, zur Aufnahme eines Datenpunktes die Temperatur variiert werden muss. Man misst also einen über einen gewissen Bereich  $\Delta T$  gemittelten Wert. Bei den vorliegenden Messungen hatte die sinusförmige Temperaturoszillation der Probe eine Amplitude von der Größenordnung 5-10 mK. Zwar muss auch zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung die Temperatur geändert werden, wegen der sehr guten Längenauflösung der Apparatur konnten bei der numerischen Ableitung der Länge  $L(T)$  jedoch sehr kleine Temperaturintervalle gewählt werden. Dies ist wohl die Ursache dafür, dass die Phasenübergangsanomalie hier noch besser aufgelöst erscheint als in der spezifischen Wärme, siehe Abb. 6.10(b)–(d).

Die  $\lambda$ -Form des Übergangs ist Folge des kooperativen Verhaltens der  $S=1/2$ -Spins. Abweichend von der einfachen Molekularfeldtheorie ist also nicht mehr nur die mittlere Magnetisierung der Untergitter des Antiferromagneten wichtig, vielmehr kommt in der Umgebung von  $T_N$  auch den Korrelationen der Spins mit ihren Nachbarn entscheidende Bedeutung zu. Bei einer hinreichend hohen experimentellen Auflösung, wie sie insbesondere für die thermische Ausdehnung gegeben sein sollte, lässt sich dieses kritische Verhalten im Prinzip auch quantitativ untersuchen und mit theoretischen Vorhersagen (für verschiedene Universalitätsklassen) vergleichen.

Der Grund, warum hier von einer Analyse der Kritikalität abgesehen wurde, lässt sich am besten anhand der thermischen Ausdehnung senkrecht zu den  $(\bar{1}02)$ -Ebenen in Abb. 6.10(d) erkennen: Zusätzlich zu dem spitzen Maximum taucht etwa 30 mK darunter eine ungewöhnliche Schulter in den Daten auf, deren Ursache noch nicht bekannt ist. Unter dem Einfluss eines Magnetfeldes verschiebt sich parallel zu dem Maximum auch diese Schulter.<sup>5</sup> Sie lässt sich auch in der thermischen Ausdehnung entlang der anderen beiden Richtungen mehr oder weniger gut erkennen. In der spezifischen Wärme, die an einer anderen Probe gemessen wurde, ist eine derartige Doppelstruktur nicht klar zu sehen. Aufgrund der sehr hohen Qualität der verwendeten Kristalle erscheint eine Probenabhängigkeit des Phänomens unplausibel. Wahrscheinlicher ist, dass die Auflösung in der spezifischen Wärme nicht ausreicht, um einen zu dieser Schulter korrespondierenden Effekt sichtbar zu machen.

---

<sup>5</sup>Die Ursache für den zusätzlichen Sprung in  $\alpha(T)$  in der 2 T-Messung bei  $T = 1,75$  K ist ebenfalls unbekannt. Eine zweite Kontrollmessung bei dieser Feldstärke wurde bislang aber nicht durchgeführt.



**Abbildung 6.11:** Durchgezogene Linien: Maßstäblicher Schnitt durch die Elementarzelle der Azuritstruktur parallel zu den (010)-Ebenen. Gestrichelte Linien: Lage der in Abb. 6.10 auftretenden Magnetfeldrichtungen (falls in der Zeichenebene). Gepunktete Linien: Die in [Love70] bestimmte leichte (I. R.) und die dazu senkrechte Richtung.

Als nächstes wird die Verschiebung der Néel-Temperatur  $T_N$ , experimentell einfach als Maximum der spezifischen Wärme bzw. der thermischen Ausdehnung definiert, im Magnetfeld untersucht. Wie die Abb. 6.10 zeigt, hängt diese Verschiebung nicht nur von der Stärke, sondern auch von der Richtung des angelegten Feldes ab. Die verschiedenen in den Messungen realisierten Feldrichtungen sind in Abb. 6.11 zusammen mit der in [Love70] bestimmten magnetisch leichten Richtung, die in der (010)-Ebene liegt, graphisch veranschaulicht. Es sollte allerdings bemerkt werden, dass die Richtungsangaben mit gewissen Fehlern behaftet sind:  $\pm 5^\circ$  laut [Love70] für die leichte Richtung und schätzungsweise  $\pm 2-3^\circ$  für die Orientierungen in unseren Messungen.

Man erkennt, dass die Richtung senkrecht zu den (101)-Ebenen, die das Magnetfeld in den Messungen zur spezifischen Wärme hatte, fast mit der leichten Richtung zusammenfällt.<sup>6</sup> Das erklärt die in Abb. 6.10(a) zunächst vergleichsweise schnelle Abnahme von  $T_N$  mit steigender Feldstärke. Steht das Feld senkrecht zur leichten Richtung, die ja eine Vorzugsorientierung der Spins im antiferromagnetischen Zustand aufgrund der Kristallfeld-Anisotropie darstellt, so können sich die Spins etwas in Feldrichtung verkippen, um unter annähernder Aufrechterhaltung ihrer antiferromagnetischen Orientierung einen Zustand niedrigerer Energie zu erreichen. Für ein parallel zur leichten Richtung ausgerichtetes Feld

<sup>6</sup>Die Orientierung des in diesen Messungen verwendeten Kristalls wurde nachträglich von F. Ritter (Kristall- und Materiallabor, Universität Frankfurt) bestimmt.

ist dies nicht möglich, was den antiferromagnetischen Zustand in diesem Fall mit steigender Feldstärke schneller energetisch ungünstig werden lässt, also zu einer stärkeren Reduktion von  $T_N$  führt.

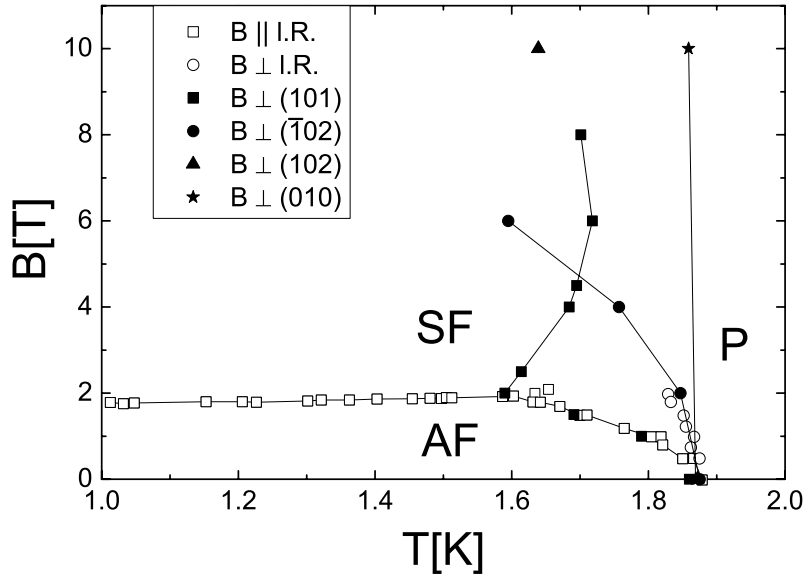
Bei einer Feldstärke von  $B \approx 2$  T kehrt sich der Effekt jedoch um und es kommt zu einer Zunahme von  $T_N$ . Dies ist die Folge eines Spin-Flop-Übergangs, der schon in [Love70] bei einem Magnetfeld von  $B = 1,8$  T beobachtet worden war. Ein Spin-Flop-Übergang kann auftreten, wenn Feld- und leichte Richtung annähernd übereinstimmen. Dabei ändert sich die Ausrichtung der Spins, die zunächst parallel zur leichten Richtung ist, bei einer gewissen Feldstärke sprunghaft in eine dazu senkrechte Orientierung, um durch den oben angesprochenen Vorgang des Verkippens in Feldrichtung die magnetische Energie verkleinern zu können.

In [Love70] wurden über verschiedene Methoden auch die Phasengrenzlinien zwischen der antiferromagnetischen (AF), der paramagnetischen (P) und der Spin-Flop-Phase (SF) im  $B$ - $T$ -Diagramm vermessen, allerdings nur bis zu einem Feld von  $B = 2$  T. Die Ergebnisse aus dieser Veröffentlichung sind in Abb. 6.12 zusammen mit den Positionen der Phasenübergangsanomalien aus unseren Messungen wiedergegeben. Dabei sind die verschiedenen Magnetfeldrichtungen durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet. Die gute Übereinstimmung unterhalb von  $B = 2$  T zwischen den Kurven für eine Orientierung von  $\mathbf{B}$  parallel zur leichten Richtung und einer senkrecht zu den (101)-Ebenen einerseits und für eine Orientierung von  $\mathbf{B}$  senkrecht zur leichten Richtung und einer senkrecht zu den ( $\bar{1}02$ )-Ebenen andererseits ist konsistent mit den geometrischen Verhältnissen aus Abb. 6.11.<sup>7</sup> Die SF-Phase ist wie erwartet nur für eine ungefähr parallele Feldorientierung in Bezug zur leichten Richtung zu sehen. Typisch ist das nahezu temperaturunabhängige Spin-Flop-Feld, also die Parallelität der AF-SF-Grenzlinie zur Temperaturachse. Diese Linie entspricht einem Phasenübergang erster Ordnung, während die beiden anderen Grenzlinien zur paramagnetischen Phase Übergänge zweiter Ordnung darstellen. Näheres zum Spin-Flop-Phänomen findet sich etwa in [Schieber67].

Für  $\mathbf{B}$  senkrecht zu den (010)-Ebenen hat sich  $T_N$  bei  $B = 10$  T im Vergleich zu  $B = 0$  T kaum verringert, während für  $\mathbf{B}$  senkrecht zu den ( $\bar{1}02$ )-Ebenen bei  $B = 10$  T kein Ordnungsübergang oberhalb der tiefsten messbaren Temperatur von circa 1,45 K gefunden wurde. Folglich sind die verschiedenen Feldorientierungen senkrecht zur leichten Richtung nicht äquivalent. Neben einer leichten tritt also auch eine magnetisch harte Richtung auf.

Bei einem gewöhnlichen dreidimensionalen Antiferromagneten hat die magnetische Entropie pro Spin  $S^{\text{mag}}/N$  nicht weit oberhalb der Ordnungstemperatur  $T_N$  schon annähernd ihren Maximalwert  $k_B \ln(2S + 1)$  (also  $k_B \ln 2$  für  $S = 1/2$ )

<sup>7</sup>In [Love70] wird nicht explizit angegeben, dass mit der Richtung senkrecht zur leichten Richtung eine in der  $ac$ -Ebene gemeint ist. Abb. 6.12 deutet aber stark darauf hin.



**Abbildung 6.12:** Punkte auf den Phasengrenzlinien zwischen der antiferromagnetischen, der paramagnetischen und der Spin-Flop-Phase. Offene Symbole: Entnommen aus [Love70], die Feldrichtung war parallel bzw. senkrecht zur leichten Richtung (l. R.) orientiert. Geschlossene Symbole: Ergebnisse unserer Messungen. Für die Kurve mit  $\mathbf{B}$  senkrecht zu den (101)-Ebenen wurden auch einige Messungen zur spezifischen Wärme ausgewertet, die in Abb. 6.10(a) der Übersichtlichkeit wegen weggelassen wurden. Zur Verdeutlichung der Zusammengehörigkeit sind die Punkte zum Teil durch Linien verbunden.

erreicht, siehe etwa die Beispiele  $\text{XCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{X} = \text{Ni}, \text{Co}$  [Robinson60]. Dies ist für Azurit natürlich nicht zu erwarten, da gemäß der Diskussion im letzten Abschnitt bei einer Temperatur von beispielsweise 2,2 K aufgrund der verschiedenen Nahordnungsphänomene innerhalb der Ketten, die sich im Wesentlichen oberhalb dieser Temperatur abspielen,  $S^{\text{mag}}$  erst ein kleiner Bruchteil des Maximalwerts sein sollte: Je zwei von drei Spins haben sich zu einem Singulettzustand gepaart und tragen noch nicht zur Entropie bei, und auch die übrigen Spinmonomere haben wegen der effektiven Wechselwirkung  $J_{\text{eff}}$  zwischen ihnen bei weitem noch nicht ihre volle Entropie.

Um dies quantitativ zu bestätigen, soll nun die Entropie  $S^{\text{mag}}(T=2,2 \text{ K}) \approx S(T=2,2 \text{ K})$  für  $B = 0$  abgeschätzt werden. Dazu wird die spezifische Wärme unterhalb der tiefsten gemessenen Temperatur  $T_{\text{min}} = 1,52 \text{ K}$  durch einen Verlauf  $C(T) = kT^3$  nach  $T = 0$  extrapoliert, wobei der Vorfaktor  $k$  so gewählt wird,

dass für  $T = T_{\min}$  die spezifischen Wärmen übereinstimmen. Dieser Ansatz wird durch die Spinwellentheorie begründet, die für einen antiferromagnetisch geordneten Zustand und tiefe Temperaturen einen  $T^3$ -Verlauf vorhersagt [Gopal66]. Die Steigung einer so konstruierten Kurve stimmt an der Stelle  $T = T_{\min}$  ungefähr mit derjenigen der gemessenen Kurve überein (20% Abweichung). Durch Integration (Gleichung 2.7) ergibt sich  $S(T = 2,2 \text{ K}) \approx 2,1 \text{ J/mol K}$ , was nur 12% der vollen molaren magnetischen Entropie  $3R \ln 2$  bzw. 36% der Monomerentropie  $R \ln 2$  darstellt. Dieser Wert, der der Entropieverringerung beim Abkühlen durch  $T_N$  aufgrund der langreichweitigen Ordnung entspricht, kann als die Menge an Entropie interpretiert werden, die die Nahordnungseffekte innerhalb der Ketten nach dem Abkühlen auf  $T = 2,2 \text{ K}$  ausgehend von hohen Temperaturen noch übriggelassen haben.

Bei einem Vergleich der Abbildungen 6.10(a)-(d) fällt auf, dass sich die spezifische Wärme in Abb. 6.10(a) bei der höchsten gezeigten Temperatur von  $T = 2,2 \text{ K}$  auf der gewählten Ordinatenkala deutlich von der Null unterscheidet, was man von der thermischen Ausdehnung unabhängig von der Messrichtung nicht behaupten kann. Da sich die Wahl der Ordinatenkala nach der jeweiligen Höhe der Phasenübergangsanomalie richtet, heißt dies, dass das Verhältnis  $|\alpha|/C$  in der Nähe von  $T_N$  tendenziell deutlich größer ist als in dem darüberliegenden Temperaturbereich, der durch die Nahordnungsphänomene innerhalb der Ketten bestimmt wird.

Das liegt natürlich zum Teil daran, dass die  $\lambda$ -Form des Übergangs in der thermischen Ausdehnung besser aufgelöst wird als in der spezifischen Wärme. Um von dem Einfluss der Auflösung zu abstrahieren, kann man statt der Messwerte die Flächen unter den Messkurven in einem gewissen Bereich um  $T_N$  herum vergleichen. Wählt man etwa einen Bereich von 1,7 bis 2 K, so ergibt sich für  $B = 0$  und für die thermische Ausdehnung entlang der Kettenrichtung (Abb. 6.10(b)):  $|\int \alpha dT| / \int C dT \approx 14 \cdot 10^{-6} \text{ mol/J}$ . Dieser Wert ist immer noch deutlich größer als beispielsweise das Verhältnis  $|\alpha|/C \approx 5,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/J}$  an der Stelle des 3,7 K-Extremums. Ähnliches ergibt sich auch für die übrigen Messrichtungen in der thermischen Ausdehnung. Dies deutet darauf hin, dass die Grüneisenparameter, die im Bereich des Phasenübergangs relevant sind ( $-\partial \ln T_N / \partial \varepsilon_i$ ), in der Tendenz größer sind als diejenigen, die die thermische Ausdehnung im Bereich der 3,7 K-Anomalie bestimmen ( $-\partial \ln J_{\text{eff}} / \partial \varepsilon_i$ ).

Eine weitere Auffälligkeit in Abb. 6.10 ist die starke Zunahme der Fläche unterhalb der Phasenübergangsanomalie bei Anlegen eines Magnetfeldes von  $B = 10 \text{ T}$  für die thermische Ausdehnung in Kettenrichtung, siehe Teilbild (b). Sie wird allein durch eine Verbreiterung der Tieftemperaturflanke verursacht, da die Hochtemperaturseite nahezu unverändert bleibt. Die Fläche, also die relative Längenänderung der Probe, nimmt in dem Bereich zwischen 1,45 und 2 K um



### 6.3 Verhalten am antiferromagnetischen Ordnungsübergang

einen Faktor 3 zu.<sup>8</sup> Ein derartiges Verhalten ist weder in der spezifischen Wärme noch für eine der anderen Messrichtungen der thermischen Ausdehnung zu beobachten.

Die Ursache für diese Verbreiterung ist nicht bekannt. Unter der Annahme, dass in einem größeren Bereich um  $T_N$  herum die spezifische Wärme und die thermische Ausdehnung zumindest in grober Näherung proportional zueinander sind, sollte aber die Phasenübergangsanomalie in der spezifischen Wärme ebenfalls eine derartige Verbreiterung erfahren, falls auch hier das Magnetfeld in Kettenrichtung orientiert ist. Dies entspricht einer nur für diese Feldrichtung auftretenden Zunahme der beim Aufwärmen durch  $T_N$  freiwerdenden magnetischen Entropie und damit einer Abnahme der Entropieänderung, die den Nahordnungseffekten bei höheren Temperaturen zuzuordnen ist. Dies führt zu der Erwartung einer deutlichen Anisotropie der thermodynamischen Eigenschaften von Azurit wie etwa der spezifischen Wärme auch *oberhalb* des Phasenübergangs bezüglich einer Änderung der Magnetfeldrichtung. Diese Erwartung ist allerdings etwas spekulativ und bedarf experimenteller Prüfung.

---

<sup>8</sup>Für die Nullfeldkurve wurde dabei  $\alpha(T) = 0$  für  $T < T_{\min} = 1,58$  K angenommen.

## 7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden drei niedrigdimensionale Spinsysteme untersucht, wobei der Schwerpunkt auf der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme dieser Systeme lag.

Bei den Messungen an der Hochdruckphase von Vanadylpyrophosphat (HP-VOPO) war die Verfügbarkeit größerer Einkristalle, hergestellt aus Einkristallen der Normaldruckphase AP-VOPO über ein spezielles Rekristallisationsverfahren unter hohem Druck, von großer Hilfe. *Ab-initio*-DFT-Rechnungen bestätigen, dass HP-VOPO aus nahezu isolierten alternierenden AF  $S=1/2$ -Spinketten besteht, wobei im Gegensatz zur Normaldruckphase nur eine Art von Ketten vorkommt. Die beiden Austauschkonstanten  $J_1$  und  $J_2$  haben ähnliche Werte, so dass nur eine schwache Dimerisierung der Ketten vorliegt.

In der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme zeigt sich eine Anomalie bei  $T = 13$  K. Sie ist insbesondere in der thermischen Ausdehnung in Kettenrichtung sehr ausgeprägt. Es konnte gezeigt werden, dass sich diese Tieftemperaturanomalie im Rahmen des Modells der alternierenden Spinketten sehr gut beschreiben lässt. Um möglichst genaue Vorhersagen für die benötigten thermodynamischen Größen zu bekommen, wurde dabei auf T-DMRG-Rechnungen zurückgegriffen.

Eine qualitative Erklärung gelingt schon mit einem einfachen Ansatz, bei dem man von der bekannten Dispersionsrelation der Magnonen ausgeht und alle höheren Anregungen als unabhängige Überlagerungen von Magnonzuständen auffasst. Demnach liegt die Ursache der Tieftemperaturanomalie in der Häufung der Magnonen mit einer Energie in der Nähe der Energielücke  $\Delta$ . Voraussetzung für das Auftreten der Anomalie ist, dass die beiden durch  $\Delta$  und  $J_1$  definierten Energieskalen weit genug auseinander liegen, was nur für schwach dimerisierte Ketten der Fall ist.

Zur quantitativen Beschreibung der thermischen Ausdehnung wurde, basierend auf der Skaleninvarianz der magnetischen Entropie, die Grüneisenbeziehung auf magnetische Systeme mit zwei Austauschkonstanten erweitert. Es ergibt sich, dass unter diesen Umständen die magnetischen Beiträge zur spezifischen Wärme und thermischen Ausdehnung,  $C^{\text{mag}}$  und  $\alpha^{\text{mag}}$ , nicht mehr zueinander proportional sind, dass also das bekannte *Grüneisen-scaling* nicht mehr gilt. Vielmehr taucht in  $\alpha^{\text{mag}}$  ein zusätzlicher, zu der Entropieableitung  $(\partial S^{\text{mag}}/\partial \Delta^*)_{T, J_1}$  proportionaler Summand auf ( $\Delta^* = \Delta/J_1$ ). Diese Beziehung kann auch auf Systeme mit mehr als zwei Energieskalen und „Heisenberg-artiger“ Kopplung er-

weitert werden und ermöglicht einen neuen experimentellen Zugang — in Form thermischer Ausdehnungsmessungen — um zwischen verschiedenen Modellen unterscheiden zu können oder bei gegebenem Modell die Austauschkonstanten zu bestimmen. Die Anwendung auf HP-VOPO führt, unter zusätzlicher Berücksichtigung von Suszeptibilitätsmessungen, auf die Parameter  $J_1/k_B = 127$  K und  $J_2/k_B = 111$  K, woraus sich  $\Delta/k_B = 32$  K ergibt.

Aus Ultraschallexperimenten und den Ausdehnungsmessungen konnten auch magnetische Grüneisenparameter bestimmt werden. Man erhält eine sehr starke Verzerrungsabhängigkeit der Energielücke,  $\Gamma^\Delta = -d \ln \Delta / d \ln V = -44 \pm 7$ , die verantwortlich dafür ist, dass die Tieftemperaturanomalie in der thermischen Ausdehnung weitaus deutlicher hervortritt als in der spezifischen Wärme. Dieser betragsmäßig große Wert für  $\Gamma^\Delta$  wird zum einen von der Nähe des Systems zum quantenkritischen Punkt,  $\tilde{\alpha} = J_2/J_1 \approx 1$ , und zum anderen von der großen Verzerrungsabhängigkeit von  $J_2$  verursacht.

In allen Experimenten, welche bei sehr tiefen Temperaturen unterhalb von etwa 5 K durchgeführt wurden, wie Magnetisierungs- oder Ultraschallmessungen, wird eine Energielücke von  $\Delta_T/k_B = 23$  K sichtbar, die signifikant kleiner als die oben angegebene ist. Auch die Analyse der thermischen Ausdehnungsdaten bei den tiefsten Temperaturen führt auf einen solchen Wert. Der Grund liegt wahrscheinlich in zusätzlichen Austauschkonstanten zwischen den Ketten, die bei den tiefsten Temperaturen nicht mehr vernachlässigbar sind.

Das zweidimensionale Dimersystem  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  stellt eine Realisierung des Shastry-Sutherland-Modells dar, mit exaktem Singulett-Grundzustand, lokalisierten Tripletanregungen und Magnetisierungsplateaus bei gewissen Bruchteilen der Sättigungsmagnetisierung. In der thermischen Ausdehnung wird eine deutliche Anomalie bei der gleichen Temperatur  $T \approx 8$  K beobachtet, wo sie auch in der spezifischen Wärme auftritt. Ihre Ursache liegt in der thermischen Anregung der lokalisierten Triplets, wobei die Energielücke  $\Delta/k_B = 35$  K überwunden werden muss. Dass die Anomalie auch in der thermischen Ausdehnung senkrecht zu den Dimerebenen deutlich hervortritt, lässt sich als Folge der Querkontraktion begründen.

Wie bei anderen Messgrößen gelingt bei der thermischen Ausdehnung eine Beschreibung mit dem isolierten Dimermodell nur für die tiefsten Temperaturen, weil sich mit steigender Temperatur schnell die Wechselwirkungen zwischen den Triplets bemerkbar machen. Ebenfalls auf tiefe Temperaturen beschränkt ist die Proportionalität zwischen den magnetischen Beiträgen zur spezifischen Wärme und zur thermischen Ausdehnung, was sich ähnlich wie bei HP-VOPO als Folge der zwei Austauschkonstanten erklären lässt. Für eine quantitative Beschreibung der Ausdehnungsdaten von  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  mit der bei HP-VOPO mit Erfolg angewendeten erweiterten Grüneisenbeziehung fehlen aber noch die erforderlichen Modellrechnungen.

Im natürlichen Mineral Azurit sind die Spins zu sogenannten Diamantketten angeordnet. Im Falle antiferromagnetischer Austauschkonstanten sollte es sich daher um ein einfaches Beispiel eines eindimensionalen frustrierten Systems handeln, allerdings sind die Werte der Austauschkonstanten umstritten. Auffallend ist die Doppelstruktur, die in der Suszeptibilität und der spezifischen Wärme auftritt. Sie zeigt sich auch in der thermischen Ausdehnung, wobei aufgrund der starken magnetoelastischen Kopplung die höherliegende Anomalie viel klarer vor dem phononischen Hintergrund hervortritt als in der spezifischen Wärme. Letztere kann im Tieftemperaturbereich mit dem Modell der homogenen Spinkette beschrieben werden (effektive Kopplungskonstante:  $J_{\text{eff}}/k_B \approx 7$  K), was mit einem Grundzustand von Azurit in der Spinflüssigkeitsphase verträglich wäre. Es wurde auch der  $\lambda$ -förmige antiferromagnetische Ordnungsübergang untersucht, dessen Verhalten empfindlich von der Richtung des angelegten Magnetfeldes abhängt. Das zugehörige Phasendiagramm, welches aus der paramagnetischen, der antiferromagnetischen und einer Spin-Flop-Phase besteht und in der Literatur nur bis  $B = 2$  T gegeben ist, wurde bis 10 T erweitert.

# A Anisotrope thermische Ausdehnung

Zunächst soll sehr kurz an die mathematische Beschreibung der elastischen Eigenschaften anisotroper Festkörper erinnert werden. Ausführlicher findet sich dies in jedem Lehrbuch zur Kristallphysik, siehe etwa [Born54, Wallace72].

Um beliebige Änderungen der geometrischen Abmessungen beschreiben zu können, wird statt des Volumens  $V$  der Verzerrungstensor verwendet. Die indexsparende Voigtsche Notation reduziert den Verzerrungstensor auf 6 Komponenten  $\varepsilon_i$ , wobei die ersten drei Komponenten Dehnungen bzw. Stauchungen und die letzten drei Scherungen ausdrücken. Die entsprechende Verallgemeinerung des Drucks ist der Spannungstensor  $\sigma_i$  ( $i = 1, \dots, 6$ ). Das Hookesche Gesetz, also der für kleine Verzerrungen bzw. Spannungen gültige lineare Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen, lautet in seiner allgemeinen Form:

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 c_{ij} \varepsilon_j \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_i = \sum_{j=1}^6 s_{ij} \sigma_j. \quad (\text{A.1})$$

Die  $c_{ij} = c_{ji}$  sind die elastischen Konstanten und die  $s_{ij} = s_{ji}$  die elastischen Moduln. Im Folgenden sind immer die isothermen Varianten dieser Größen gemeint, das heißt die Zustandsänderungen in Gleichung A.1 finden bei konstanter Temperatur statt. Die elastischen Konstanten lassen sich aus der Verzerrungsabhängigkeit der freien Energie ableiten,

$$c_{ij} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right)_{\boldsymbol{\varepsilon}', T}. \quad (\text{A.2})$$

Der Index  $\boldsymbol{\varepsilon}'$  deutet an, dass neben der Temperatur alle Komponenten des Verzerrungstensors, die in der partiellen Ableitung nicht vorkommen, konstant gehalten werden.

Die Komponenten des thermischen Ausdehnungstensors sind definiert über

$$\alpha_i = \left( \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial T} \right)_{\boldsymbol{\sigma}=0} \quad (i = 1, \dots, 6). \quad (\text{A.3})$$

$\alpha_1$  bis  $\alpha_3$  entsprechen den linearen Ausdehnungskoeffizienten bei einer Messung in einer der drei Koordinatenrichtungen. Bei niedriger Symmetrie des Kristalls

können auch die Scherkomponenten  $\alpha_4$  bis  $\alpha_6$  auftreten, welche sich durch zusätzliche Ausdehnungsmessungen entlang schräg zu den Koordinatenachsen liegenden Richtungen ermitteln lassen. Die Verallgemeinerung von Gleichung 2.8 lautet [Barron80]:

$$\alpha_i = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^6 s_{ij} \left( \frac{\partial S}{\partial \varepsilon_j} \right)_{\boldsymbol{\varepsilon}', T}. \quad (\text{A.4})$$

Analog zu Gleichung 2.9 lassen sich auch die  $\alpha_i$  wieder in verschiedene Beiträge zerlegen, falls dies für die freie Energie möglich ist. Im Falle einer einzigen magnetischen Austauschkonstante  $J$ , die nur von der Verzerrung und nicht explizit von  $T$  abhängt, erhält man für den magnetischen Beitrag (vgl. Gleichung 4.11)

$$\alpha_i^{\text{mag}} = \frac{\sum_{j=1}^6 s_{ij} \Gamma_j^{\text{mag}}}{V} C^{\text{mag}}, \quad (\text{A.5})$$

wobei die  $\Gamma_j^{\text{mag}} = -(\partial \ln J / \partial \varepsilon_j)_{\boldsymbol{\varepsilon}'}$  Grüneisenparameter bezüglich uniaxialer Verzerrungen darstellen. Für zwei Austauschkonstanten  $J_1$  und  $J_2$  verändert sich Gleichung 4.12 entsprechend zu

$$\alpha_i^{\text{mag}} = \frac{1}{V} \left[ \left( \sum_{j=1}^6 s_{ij} \Gamma_j^{J_1} \right) C^{\text{mag}} - \Delta^* \left( \sum_{j=1}^6 s_{ij} \Gamma_j^{\Delta^*} \right) \left( \frac{\partial S^{\text{mag}}}{\partial \Delta^*} \right)_{T, J_1} \right] \quad (\text{A.6})$$

mit  $\Gamma_j^{J_1} = -(\partial \ln J_1 / \partial \varepsilon_j)_{\boldsymbol{\varepsilon}'}$  und  $\Gamma_j^{\Delta^*} = -(\partial \ln \Delta^* / \partial \varepsilon_j)_{\boldsymbol{\varepsilon}'}$ . Hierbei kann  $\Delta^*(J_1, J_2)$  ein beliebiger Parameter sein, der bei einer Ver- $k$ -fachung von  $J_1$  und  $J_2$  unverändert bleibt.

Theoretisch lassen sich die  $\Gamma_j^x$  aus thermischen Ausdehnungsmessungen bestimmen, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind. Es müssen einerseits Modellvorhersagen für  $C^{\text{mag}}$  und im Falle zweier Austauschkonstanten auch für  $(\partial S^{\text{mag}} / \partial \Delta^*)_T$  vorliegen und andererseits sowohl der thermische Ausdehnungs- als auch der elastische Tensor vollständig bekannt sein. Dann kann man die Ausdehnungsmessungen gemäß der Gleichungen A.5 bzw. A.6 anpassen und aus den entsprechenden Vorfaktoren  $\gamma_i^x$  (vgl. Gleichung 4.13) die Grüneisenparameter  $\Gamma_j^x$  ableiten, z. B. für  $x = \Delta^*$ :

$$\Gamma_j^{\Delta^*} = -\frac{V}{\Delta^*} \sum_{i=1}^6 c_{ji} \gamma_i^{\Delta^*}. \quad (\text{A.7})$$

Dabei wurde benutzt, dass die elastischen Konstanten und die elastischen Moduln invers zueinander sind,  $\sum_{j=1}^6 c_{ij} s_{jk} = \delta_{ik}$ .

# Literaturverzeichnis

- [Andersen00] O. K. Andersen und T. Saha-Dasgupta, *Phys. Rev. B* **62**, R16219 (2000)
- [Anderson63] O. L. Anderson, *J. Phys. Chem. Sol.* **24**, 909 (1963)
- [Anton01] M. Anton, *Kristallzüchtung der Hochdruckphase von  $(VO)_2P_2O_7$* , Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main (2001)
- [Azuma99] M. Azuma, T. Saito, Y. Fujishiro, Z. Hiroi, M. Takano, F. Izumi, T. Kamiyama, T. Ikeda, Y. Narumi und K. Kindo, *Phys. Rev. B* **60**, 10145 (1999)
- [Babujian83] H. M. Babujian, *Nucl. Phys. B* **215**, 317 (1983)
- [Barnes94] T. Barnes und J. Riera, *Phys. Rev. B* **50**, 6817 (1994)
- [Barnes99] T. Barnes, J. Riera und D. A. Tennant, *Phys. Rev. B* **59**, 11384 (1999)
- [Barron80] T. H. K. Barron, J. G. Collins und G. K. White, *Adv. Phys.* **29**, 609 (1980)
- [Beltrán-Porter89] D. Beltrán-Porter, P. Amorós, R. Ibáñez, E. Martínez, A. Beltrán-Porter, A. Le Bail, G. Ferey und G. Villeneuve, *Solid State Ionics* **32–33**, 57 (1989)
- [Büllesfeld99] F. Büllesfeld, A. V. Prokofiev, W. Assmus, H. Schwenk, D. Wichert, U. Löw und B. Lüthi, *Physica B* **259–261**, 969 (1999)
- [Bonner82] J. C. Bonner und H. W. J. Blöte, *Phys. Rev. B* **25**, 6959 (1982)
- [Born54] M. Born und K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford, 1954)
- [Brühl07] A. Brühl, B. Wolf, V. Pashchenko, M. Anton, C. Gross, W. Assmus, R. Valenti, S. Glocke, A. Klümper, T. Saha-

- Dasgupta, B. Rahaman und M. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 057204 (2007)
- [Bühler00] A. Bühler, N. Elstner und G. S. Uhrig, *Eur. Phys. J B* **16**, 475 (2000)
- [Bühler01] A. Bühler, U. Löw und G. S. Uhrig, *Phys. Rev. B* **64**, 024428 (2001)
- [Centi88] G. Centi, F. Trifiro, J. R. Ebner und V. M. Franchetti, *Chem. Rev.* **88**, 55 (1988)
- [Cépas01] O. Cépas, K. Kakurai, L. P. Regnault, T. Ziman, J. P. Boucher, N. Aso, M. Nishi, H. Kageyama und Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 167205 (2001)
- [Chitra97] R. Chitra und T. Giamarchi, *Phys. Rev. B* **55**, 5816 (1997)
- [Dagotto96] E. Dagotto und T. M. Rice, *Science* **271**, 618 (1996)
- [desCloizeaux62] J. des Cloizeaux und J. J. Pearson, *Phys. Rev.* **128**, 2131 (1962)
- [Eccleston94] R. S. Eccleston, T. Barnes, J. Brody und J. W. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2626 (1994)
- [Eichler79] A. Eichler und W. Gey, *Rev. Sci. Instrum.* **50**, 1445 (1979)
- [Fu06] H. H. Fu, K. L. Yao und Z. L. Liu, *Phys. Rev. B* **73**, 104454 (2006)
- [Furukawa96] Y. Furukawa, A. Iwai, K.-i. Kumagai und A. Yakubovsky, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2393 (1996)
- [Garber60] M. Garber und R. Wagner, *Physica* **26**, 777 (1960)
- [Garrett97a] A. W. Garrett, S. E. Nagler, T. Barnes und B. C. Sales, *Phys. Rev. B* **55**, 3631 (1997)
- [Garrett97b] A. W. Garrett, S. E. Nagler, D. A. Tennant, B. C. Sales und T. Barnes, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 745 (1997)
- [Gopal66] E. S. R. Gopal, *Specific heats at low temperatures* (Plenum, New York, 1966)
- [Griffiths64] R. B. Griffiths, *Phys. Rev.* **133**, A768 (1964)
- [Grüneisen12] E. Grüneisen, *Ann. Phys.* **344**, 257 (1912)



- [Gross02] C. Gross, M. Anton, A. Löffert, A. Prokofiev und W. Assmus, *High Pressure Res.* **22**, 581 (2002)
- [Gross06] C. Gross, *Hochdrucksynthese und -kristallzüchtung von Spinleitern und -ketten*, Habilitationsschrift, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main (2006)
- [Gu06] B. Gu und G. Su, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 089701 (2006)
- [Hase93] M. Hase, I. Terasaki und K. Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3651 (1993)
- [Hiroi99] Z. Hiroi, M. Azuma, J. Fujishiro, T. Saito, M. Takano, F. Izumi, T. Kamiyama und T. Ikeda, *J. Solid State Chem.* **146**, 369 (1999)
- [Hofmann01] M. Hofmann, T. Lorenz, G. S. Uhrig, H. Kierspel, O. Zabara, A. Freimuth, H. Kageyama und Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 047202 (2001)
- [Honecker01] A. Honecker und A. Läuchli, *Phys. Rev. B* **63**, 174407 (2001)
- [Johnston85] D. C. Johnston und J. W. Johnson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* S. 1720–1722 (1985)
- [Johnston87] D. C. Johnston, J. W. Johnson, D. P. Goshorn und A. J. Jacobson, *Phys. Rev. B* **35**, 219 (1987)
- [Johnston00] D. C. Johnston, R. K. Kremer, M. Troyer, X. Wang, A. Klümper, S. L. Bud'ko, A. F. Panchula und P. C. Canfield, *Phys. Rev. B* **61**, 9558 (2000)
- [Johnston01] D. C. Johnston, T. Saito, M. Azuma, M. Takano, T. Yamauchi und Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **64**, 134403 (2001)
- [Kageyama98] H. Kageyama, K. Onizuka, Y. Ueda, N. V. Mushnikov, T. Goto, K. Yoshimura und K. Kosuge, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 4304 (1998)
- [Kageyama99a] H. Kageyama, K. Onizuka, T. Yamauchi und Y. Ueda, *J. Cryst. Growth* **206**, 65 (1999)
- [Kageyama99b] H. Kageyama, K. Onizuka, T. Yamauchi, Y. Ueda, S. Hane, H. Mitamura, T. Goto, K. Yoshimura und K. Kosuge, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 1821 (1999)
- [Kageyama00a] H. Kageyama, M. Nishi, N. Aso, K. Onizuka, T. Yosihama,

- K. Nukui, K. Kodama, K. Kakurai und Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5876 (2000)
- [Kageyama00b] H. Kageyama, K. Onizuka, Y. Ueda, M. Nohara, H. Suzuki und H. Takagi, *J. Exp. Theor. Phys.* **90**, 129 (2000)
- [Kikuchi99] J. Kikuchi, K. Motoya, T. Yamauchi und Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **60**, 6731 (1999)
- [Kikuchi03] H. Kikuchi, Y. Fujii, M. Chiba, S. Mitsudo und T. Idehara, *Physica B* **329–333**, 967 (2003)
- [Kikuchi04a] H. Kikuchi, Y. Fujii, M. Chiba, S. Mitsudo, T. Idehara und T. Kuwai, *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276**, 900 (2004)
- [Kikuchi04b] J. Kikuchi, K. Motoya, T. Saito, M. Azuma und M. Takano, *J. Phys.-Condens. Mat.* **16**, L167 (2004)
- [Kikuchi05] H. Kikuchi, Y. Fujii, M. Chiba, S. Mitsudo, T. Idehara, T. Tōnegawa, K. Okamoto, T. Sakai, T. Kuwai und H. Ohta, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 227201 (2005)
- [Kikuchi06] H. Kikuchi, Y. Fujii, M. Chiba, S. Mitsudo, T. Idehara, T. Tōnegawa, K. Okamoto, T. Sakai, T. Kuwai und H. Ohta, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 089702 (2006)
- [Klümper98] A. Klümper, *Eur. Phys. J B* **5**, 677 (1998)
- [Koo02] H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, P. D. VerNooy, C. C. Torardi und W. J. Marshall, *Inorg. Chem.* **41**, 4664 (2002)
- [Köppen98] M. Köppen, *Thermodynamische Untersuchungen der Spin-Peierls-Systeme  $\text{CuGeO}_3$  und  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  sowie des ladungsträgerarmen Systems  $\text{Yb}_4\text{As}_3$* , Dissertation, Technische Universität Darmstadt (1998)
- [Kuhlmann03] U. Kuhlmann, C. Thomsen, A. V. Prokofiev, F. Büllersfeld, E. Uhrig, M. Anton, C. Gross und W. Assmus, *Phys. Status Solidi A* **196**, 185 (2003)
- [Lang91] M. Lang, *Thermische Ausdehnung von elektronisch hochkorrelierten Materialien*, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt (1991)
- [Lang06] M. Lang, A. Brühl, V. Pashchenko, K. Removic-Langer, Y. Tsui, U. Tutsch, B. Wolf, T. Kretz, W. Lerner, M. Wagner und J. Schreuer, *J. Phys.-Conf. Ser.* **51**, 1 (2006)

- [Lemmens00] P. Lemmens, M. Grove, M. Fischer, G. Güntherodt, V. N. Kotov, H. Kageyama, K. Onizuka und Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2605 (2000)
- [Liang88] S. Liang, B. Doucot und P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 365 (1988)
- [Loram89] J. W. Loram, K. A. Mirza, C. P. Joyce und A. J. Osborne, *Europhys. Lett.* **8**, 263 (1989)
- [Love70] N. D. Love, T. K. Duncan, P. T. Bailey und H. Forstat, *Phys. Lett. A* **33**, 290 (1970)
- [Lüthi05] B. Lüthi, *Physical Acoustics in the Solid State* (Springer, Berlin, 2005)
- [Lueken99] H. Lueken, *Magnetochemie* (Teubner, 1999)
- [Magerkurth05] J. Magerkurth, *Aufbau einer AC-Mikrokalorimetrie und Messungen an niedrigdimensionalen Spinsystemen*, Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main (2005)
- [Mermin66] N. D. Mermin und H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966)
- [Miyahara99] S. Miyahara und K. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3701 (1999)
- [Miyahara00] S. Miyahara und K. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn., Suppl. B* **69**, 72 (2000)
- [Miyahara03] S. Miyahara und K. Ueda, *J. Phys.-Condens. Mat* **15**, R327 (2003)
- [Müller01] J. Müller, *Thermodynamische Untersuchungen an quasi-zweidimensionalen organischen Supraleitern*, Dissertation, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden (2001)
- [Modler92] R. Modler, *Thermische Ausdehnung und Magnetostriktion von Schwere-Fermionen-Supraleitern*, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt (1992)
- [Narumi01] Y. Narumi, S. Kimura, S. Hirai, K. Kindo, H. Schwenk, S. Schmidt, B. Wolf, B. Lüthi, T. Saito, M. Azuma und M. Takanano, *Physica B* **294–295**, 71 (2001)

- [Nguyen95] P. T. Nguyen, R. D. Hoffman und A. W. Sleight, *Mater. Res. Bull.* **30**, 1055 (1995)
- [Nojiri99] H. Nojiri, H. Kageyama, K. Onizuka, J. Ueda und M. Motokawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 2906 (1999)
- [Ohta03] H. Ohta, S. Okubo, T. Kamikawa, T. Kunimoto, Y. Inagaki, H. Kikuchi, T. Saito, M. Azuma und M. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 2464 (2003)
- [Okamoto99] K. Okamoto, T. Tonegawa, Y. Takahashi und M. Kaburagi, *J. Phys.-Condens. Mat* **11**, 10485 (1999)
- [Okamoto03] K. Okamoto, T. Tonegawa und M. Kaburagi, *J. Phys.-Condens. Mat* **15**, 5979 (2003)
- [Onizuka00] K. Onizuka, H. Kageyama, Y. Narumi, K. Kindo, Y. Ueda und T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1016 (2000)
- [Petit02] S. Petit, S. A. Borshch und V. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1744 (2002)
- [Pott83] R. Pott und R. Schefzyk, *J. Phys. E Sci. Instrum.* **16**, 444 (1983)
- [Prokofiev98] A. V. Prokofiev, F. Büllsfeld und W. Assmus, *Cryst. Res. Technol.* **33**, 157 (1998)
- [Prokofiev00] A. V. Prokofiev, F. Büllsfeld und W. Assmus, *Mater. Res. Bull.* **35**, 1859 (2000)
- [Robinson60] W. K. Robinson und S. A. Friedberg, *Phys. Rev.* **117**, 402 (1960)
- [Saito00] T. Saito, T. Terashima, M. Azuma, M. Takano, T. Goto, H. Ohta, W. Utsumi, P. Bordet und D. C. Johnston, *J. Solid State Chem.* **153**, 124 (2000)
- [Saito01] T. Saito, M. Azuma, M. Fujita und M. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn., Suppl. A* **70**, 183 (2001)
- [Sano00] K. Sano und K. Takano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 2710 (2000)
- [Schieber67] M. M. Schieber, *Experimental Magnetochemistry: Nonmetallic magnetic materials* (North Holland, Amsterdam, 1967)
- [Schmidt04] K. P. Schmidt, C. Knetter und G. S. Uhrig, *Phys. Rev. B* **69**, 104417 (2004)

- [Schwenk96] H. Schwenk, M. Sieling, D. König, W. Palme, S. A. Zvyagin, B. Lüthi und R. S. Eccleston, *Solid State Commun.* **100**, 381 (1996)
- [Shastry81] B. S. Shastry und B. Sutherland, *Physica* **108B**, 1069 (1981)
- [Sirker02] J. Sirker und A. Klümper, *Europhys. Lett.* **60**, 262 (2002)
- [Smith91] R. W. Smith und D. A. Keszler, *J. Solid State Chem.* **93**, 430 (1991)
- [Sparta01] K. Sparta, G. J. Redhammer, P. Roussel, G. Heger, G. Roth, P. Lemmens, A. Ionescu, M. Grove, G. Güntherodt, F. Hüning, H. Lueken, H. Kageyama, K. Onizuka und Y. Ueda, *Eur. Phys. J B* **19**, 507 (2001)
- [Spence58] R. D. Spence und R. D. Ewing, *Phys. Rev.* **112**, 1544 (1958)
- [Sullivan68] P. F. Sullivan und G. Seidel, *Phys. Rev.* **173**, 679 (1968)
- [Takano96] K. Takano, K. Kubo und H. Sakamoto, *J. Phys.-Condens. Mat* **8**, 6405 (1996)
- [Troyer94] M. Troyer, H. Tsunetsugu und D. Würtz, *Phys. Rev. B* **50**, 13515 (1994)
- [Tsui07] Y. Tsui, A. Brühl, K. Removic-Langer, V. Pashchenko, B. Wolf, G. Donath, A. Pikul, T. Kretz, H.-W. Lerner, M. Wagner, A. Salguero, T. Saha-Dasgupta, B. Rahaman, R. Valenti und M. Lang, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 1319 (2007)
- [Uhrig96] G. S. Uhrig und H. J. Schulz, *Phys. Rev. B* **54**, R9624 (1996)
- [Uhrig98] G. S. Uhrig und B. Normand, *Phys. Rev. B* **58**, R14705 (1998)
- [Uhrig99] G. S. Uhrig, F. Schönfeld, M. Laukamp und E. Dagotto, *Eur. Phys. J B* **7**, 67 (1999)
- [Uhrig00] E. Uhrig, *Einfluss des Sauerstoffgehalts in der Atmosphäre auf die Kristallzüchtung von  $(VO)_2P_2O_7$* , Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main (2000)
- [Uhrig01] G. S. Uhrig und B. Normand, *Phys. Rev. B* **63**, 134418 (2001)

## Literaturverzeichnis

- [Vasil'ev01] A. N. Vasil'ev, M. M. Markina, A. V. Inyushkin und H. Kageyama, *JETP Lett.* **73**, 633 (2001)
- [Wallace72] D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals* (Wiley, New York, 1972)
- [Wang97] X. Wang und T. Xiang, *Phys. Rev. B* **56**, 5061 (1997)
- [White61] G. K. White, *Cryogenics* **1**, 151 (1961)
- [White62] G. K. White, *J. Phys. Chem. Sol.* **23**, 169 (1962)
- [Wolf] B. Wolf, Private Mitteilung
- [Wolf01a] B. Wolf, B. Lüthi, S. Schmidt, H. Schwenk, M. Sieling, S. Zherlitsyn und I. Kouroudis, *Physica B* **294–295**, 612 (2001)
- [Wolf01b] B. Wolf, S. Zherlitsyn, S. Schmidt, B. Lüthi, H. Kageyama und Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4847 (2001)
- [Yamauchi99] T. Yamauchi, Y. Narumi, J. Kikuchi, Y. Ueda, K. Tatani, T. C. Kobayashi, K. Kindo und K. Motoya, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3729 (1999)
- [Zherlitsyn00] S. Zherlitsyn, S. Schmidt, B. Wolf, H. Schwenk, B. Lüthi, H. Kageyama, K. Onizuka, Y. Ueda und K. Ueda, *Phys. Rev. B* **62**, R6097 (2000)
- [Zhu03] L. Zhu, M. Garst, A. Rosch und Q. Si, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 066404 (2003)
- [Zigan72] F. Zigan und H. D. Schuster, *Z. Kristallogr.* **135**, 416 (1972)

# Liste der im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Publikationen

M. Lang, J. Müller, F. Steglich, A. Brühl, B. Wolf und M. Dressel: „Anomalous thermal expansion behavior in  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$  and  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  around 100K: Indications for a strong spin-phonon interaction?“, *J. Phys. IV France* **114**, 111 (2004)

B. Wolf, A. Brühl, J. Magerkurth, S. Zherlitsyn, V. Pashchenko, B. Brendel, G. Margraf, H.-W. Lerner, M. Wagner, B. Lüthi und M. Lang: „Magnetoelastic and magnetothermal properties of low-dimensional quantum spin systems in high magnetic fields — a case study“, *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291**, 411 (2005)

M. Lang, A. Brühl, V. Pashchenko, K. Removic-Langer, Y. Tsui, U. Tutsch, B. Wolf, T. Kretz, W. Lerner, M. Wagner und J. Schreuer: „Exploring antiferromagnetic  $S = 1/2$  dimer systems in high magnetic fields“, *J. Phys.-Conf. Ser.* **51**, 1 (2006)

Y. Tsui, A. Brühl, K. Removic-Langer, V. Pashchenko, B. Wolf, G. Donath, A. Pikul, T. Kretz, H.-W. Lerner, M. Wagner, A. Salguero, T. Saha-Dasgupta, B. Rahaman, R. Valenti und M. Lang: „Field-induced phase transition in a metal-organic spin-dimer system — a potential model system to study Bose-Einstein condensation of magnons“, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 1319 (2007)

B. Wolf, A. Brühl, V. Pashchenko, K. Removic-Langer, T. Kretz, J. W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, A. Salguero, T. Saha-Dasgupta, B. Rahaman, R. Valenti und M. Lang: „Modified 1,4-hydroquinone ligands bridging  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ions — Building blocks for a new class of quantum magnets“, *Comptes Rendus Chimie* **10**, 109 (2007)

M. de Souza, A. Brühl, C. Strack, B. Wolf, D. Schweitzer und M. Lang: „Anomalous lattice response at the Mott transition in a quasi-2D organic conductor“, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 037003 (2007)

A. Brühl, B. Wolf, V. Pashchenko, M. Anton, C. Gross, W. Assmus, R. Valenti, S. Glocke, A. Klümper, T. Saha-Dasgupta, B. Rahaman und M. Lang: „Effects of two energy scales in weakly dimerized antiferromagnetic quantum spin chains“, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 057204 (2007)

M. Lang, M. de Souza, A. Brühl, C. Strack, B. Wolf, J. A. Schlueter, J. Müller und D. Schweitzer: „Comparative transport and thermal expansion studies on quasi-2D organic superconductors close to the metal-to-insulator transition“, *Physica C* **460-462**, 129 (2007)



# Danksagung

Zuallererst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Michael Lang für sein großes Interesse an meiner Arbeit und die hervorragende Betreuung. Seine ungebrochene Bereitschaft, mir — zu Beginn meiner Promotionszeit noch ein „Novize“ auf dem Gebiet der Festkörperphysik — geduldig aus heutiger Sicht teils selbstverständlich erscheinende Dinge bis hin zum experimentellen Detail zu vermitteln, verdient besondere Erwähnung.

Großer Dank gebührt auch Herrn PD Dr. Bernd Wolf. Abgesehen von vielen physikalischen Diskussionen kamen mir bei der Laborarbeit seine schier unerschöpflichen technischen Kenntnisse sehr zugute.

Für das Interesse an meiner Arbeit von theoretischer Seite, für viele lehrreiche Diskussionen und die gute Zusammenarbeit möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Maria Roser Valenti herzlich bedanken.

Die T-DMRG-Rechnungen zur alternierenden Spinkette stellen einen nicht unwesentlichen Baustein dieser Arbeit dar. Für die Durchführung dieser Rechnungen an der Bergischen Universität Wuppertal bin ich Herrn Prof. Dr. Andreas Klümper und insbesondere auch Herrn Dipl.-Phys. Stefan Glocke zu Dank verpflichtet, der meinen doch recht häufigen Bitten um neue Rechnungen mit veränderten Parametersätzen stets bereitwillig entgegengekommen ist.

Wenn es um die Beschaffung, Orientierung oder Präparation von Proben ging, habe ich oftmals Unterstützung am Institut für Mineralogie der Universität Frankfurt bekommen. Dafür bedanke ich mich bei den Herren Prof. Dr. Jürgen Schreuer (inzwischen an der Ruhr-Universität Bochum) und Univ. Doz. Dr. Eiken Haussühl und bei Frau PD Dr. Leonore Wiehl.

Aus dem gleichen Grunde gilt mein Dank den Herren Dr. Christoph Gross (inzwischen bei der Schott AG) und Dr. Franz Ritter vom Kristall- und Materiallabor des Physikalischen Instituts. Bei Christoph möchte ich mich darüber hinaus für die schönen Fotos und Strukturbilder von  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  bedanken, die er mir für diese Arbeit zur Verfügung gestellt hat.

Sehr verbunden bin ich Herrn Dr. Jens Müller dafür, dass er mich zu Beginn meiner Promotionszeit über mehrere Wochen am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe in Dresden in die Geheimnisse der thermischen Ausdehnungsapparatur eingeweiht hat.

Bedanken möchte ich mich für das hervorragende Arbeitsklima und zahllose Hilfestellungen jedweder Art bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Lang des Physikalischen Instituts: Frau Carolyne Agnew, Herrn M. Sc. Valdeci Pereira

Mariano de Souza, Herrn Dipl.-Ing. Thomas Dübel, Herrn Friedhelm Isselbacher, Herrn Sebastian Köhler, Frau M. Sc. Katarina Remović-Langer, Herrn Dipl.-Phys. Christian Strack, Herrn Dr. Yeekin Tsui und Herrn Dr. Ulrich Tutsch. Dies bezieht sich natürlich auch auf die vielen ehemaligen Mitarbeiter, die ich noch kennenlernen durfte. Namentlich erwähnt seien hier nur meine ehemaligen Bürokollegen Herr Dr. Sergei Zherlitsyn und Herr Dr. Volodymyr Pashchenko und außerdem Herr Dipl.-Phys. Jörg Magerkurth, der während seiner Diplomarbeit trotz manch widriger Umstände die AC-Kalorimetrie-Apparatur in einen einsatzfähigen Zustand versetzte, wovon auch die vorliegende Arbeit profitiert hat.

Ein großes Dankeschön sei schließlich an alle noch aktiven und ehemaligen Mitarbeiter der mechanischen und der Elektronik-Werkstatt gerichtet. Wenn man, wie in meinem Fall, mehrere Umzüge der einem unterstellten Messapparaturen miterleben musste, wird einem die Bedeutung der Werkstätten noch mehr als ohnehin schon bewusst. Insbesondere bedanke ich mich bei den Herren Berthold Junk, der inzwischen seinen wohlverdienten Ruhestand genießt, und Siegfried Rapphahn, der auch in „Notzeiten“ stets eine ausreichende Heliumversorgung sicherstellen konnte.

# Lebenslauf

Name: Andreas Brühl  
geboren am 17.07.1973 in Wissen  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## Schulbildung:

1979–1983    Grundschule Wissen  
1983–1992    Kopernikus-Gymnasium Wissen, Abschluss: Abitur

## Hochschulstudium:

1992–2000    Physikstudium an der Universität-Gesamthochschule Siegen,  
Abschluss: Diplom  
Thema der Diplomarbeit:  
„Analyse der Multi-Myon-Ereignisse in ALEPH“

Die Diplomarbeit beinhaltete einen halbjährigen Aufenthalt am CERN (Europäische Organisation für Kernforschung, Schweiz/Frankreich). Betreut wurde sie durch Prof. Dr. Claus Grupen (Siegen) und Prof. Dr. Karsten Eggert (CERN).

## Promotion:

2001–2007    am Physikalischen Institut (Arbeitsgruppe Lang) der  
Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt,  
betreut durch Prof. Dr. Michael Lang